

SÉRIE N° 773.
N° D'ORDRE : 1556.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Paul BRENANS,

Pharmacien des Dispensaires de l'Assistance publique,
Préparateur à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE COMPOSÉS AROMATIQUES IODÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 juin 1914, devant la Commission d'Examens.

MM. HALLER,	<i>Président.</i>
BLAISE,	{ <i>Examineurs.</i>
GUILLET,	

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1914



SÉRIE N° 773.
N° D'ORDRE: 1556.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Paul BRENANS,

Pharmacien des Dispensaires de l'Assistance publique,
Préparateur à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.



1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE COMPOSÉS AROMATIQUES IODÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juin 1914, devant la Commission d'Examens.

MM. HALLER,	<i>Président.</i>
BLAISE,	{ <i>Examineurs.</i>
GUILLET,	

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1914

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen P. APPELL, *Professeur*. Mécanique analytique et Mécanique céleste.

Doyen honoraire..... G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires. { Ch. WOLF.
J. RIBAN.

	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathém. et calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	Gaston BONNIER...	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Physique. —
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie.
	PAINLEVÉ	Mécanique rationnelle.
	HAUG	Géologie.
<i>Professeurs</i>	HOUSSAY	Zoologie.
	H. LE CHATELIER ..	Chimie.
	Gabriel BERTRAND..	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie.
	Émile BOREL	Théorie des fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	G. PRUVOT	Zoologie anatomie, physiologie comparée.
	MATRUCHOT	Botanique.
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Calcul différentiel et calcul intégral.
	Cl. GUICHARD	Mathématiques générales.
	MOLLIARD	Physiologie végétale.
	N.	Application de l'analyse à la géométrie.
	N.	Histologie.

	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
	LEDUC	Physique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HÉROUARD	Zoologie.
	LÉON BERTRAND	Géologie.
<i>Professeurs adjoints</i>	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	GENTIL	Pétrographie.
	SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ	Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Secrétaire D. TOMBECK.

A MONSIEUR É. JUNGFLEISCH,

MEMBRE DE L'INSTITUT ET DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE.

*Hommage de respectueux attachement
et de profonde reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549909_0053

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

COMPOSÉS AROMATIQUES IODÉS

INTRODUCTION

La plupart des méthodes de préparation des dérivés iodés du benzène et du nitrobenzène, des mononitranielines, du phénol et des nitrophénols, consistent à faire réagir sur ces composés aromatiques l'iode et un oxydant comme l'oxyde de mercure, l'oxyde de plomb, l'acide iodique ou encore l'iode et un alcali.

Oxydants et alcali absorbent l'acide iodhydrique qui se forme au cours de la réaction et qui détruirait par réduction le produit iodé formé.

Quoique l'iode agisse directement sur l'aniline et donne naissance à l'iodhydrate de paraiodoaniline, le chlorure d'iode est le réactif par excellence pour fixer l'iode sur ses dérivés acétylé et mononitrés.

Malgré leur diversité, ces méthodes d'ioduration appliquées à ces composés ne fournissent qu'un nombre restreint d'isomères iodés, pourtant si nombreux dès qu'on atteint les termes diiodés et triiodés de l'aniline et des nitranielines, du phénol et des nitrophénols.

J'ajouterai que ce sont presque toujours les mêmes isomères qui se forment dans ces réactions, soit l'aniline

diiodée $C^6H^3I_{2.4}^2(NH^2)_1$, et la triiodoaniline $C^6H^2I^3_{2.4.6}(NH^2)_1$, dans le cas de l'aniline, soit l'orthoiodophénol, le phénol diiodé $C^6H^3I^2_{2.4}(OH)_1$, et le triiodophénol $C^6H^2I^3_{2.4.6}(OH)_1$, dans le cas du phénol.

La nature de l'isomérisie de la plupart de ces iodophénols a été établie en les transformant, par fusion avec un alcali, en polyphénols ; or, dans les réactions exercées par la potasse en fusion, certains dérivés ortho et para, par suite de transpositions moléculaires, donnent de préférence la résorcine.

Une autre méthode de préparation de ces composés iodés consiste dans l'emploi des diazoïques. Entre autres nombreuses réactions, les dérivés diazoïques en solution sont décomposés par l'acide iodhydrique ou mieux par l'iode de potassium et donnent naissance à des composés iodés où l'iode s'est substitué au groupe diazoïque. Ces dérivés diazoïques décomposés en présence d'alcool engendrent principalement des carbures, l'hydrogène ayant remplacé le groupe diazo. Enfin ces composés à l'état de sulfates se décomposent en présence d'eau et fournissent des phénols par substitution de l'hydroxyle OH au groupement diazoïque.

C'est ainsi que les dérivés diazoïques des trois nitranilines isomères engendrent normalement les trois nitrobenzènes monoiodés ; ceux-ci par réduction fournissent les anilines iodées correspondantes. Les diazoïques de ces bases iodées donnent naissance soit aux diiodobenzènes isomères, soit aux phénols monoiodés qu'on peut obtenir aussi à partir des diazophénols.

En étudiant d'abord les méthodes d'ioduration du phénol et des nitrophénols, je me suis proposé de déterminer la constitution des phénols et nitrophénols iodés qui était inconnue ou qui avait été établie de façon incertaine.

J'ai songé dans la suite en utilisant d'une part la facilité avec laquelle le chlorure d'iode fournit avec les trois

nitranilines isomères des nitranilines iodées et diiodées, d'autre part en appliquant sur ces iodonitranilines les trois réactions des diazoïques, mentionnées plus haut, à préparer des composés iodés nouveaux appartenant aux groupes du nitrobenzène, de l'aniline, du benzène et du phénol.

J'exposerai les résultats que j'ai obtenus et qui font l'objet du présent mémoire dans l'ordre suivant.

PREMIÈRE PARTIE.

Phénols et nitrophénols iodés.

Historique.

CHAPITRE I.— *Orthoiodophénol. — Phénol diiodé 1.2.6. Nitrophénols iodés.*

- I. Préparation et séparation de l'orthoiodophénol et du phénol diiodé. Propriétés de l'orthoiodophénol.
- II. Dérivés de l'orthoiodophénol.
- III. Action de l'acide azotique sur l'orthoiodophénol.
- IV. Propriétés et constitution du phénol diiodé 1. 2. 6.
- V. Éthers oxydes du diiodophénol 1. 2. 6.
- VI. Action de l'acide azotique sur le diiodophénol 1. 2. 6.

CHAPITRE II.— *Phénol diiodé 1.2.4. — Phénol triiodé 1.2.4.6.— Dérivés de ces iodophénols.*

- I. Préparation.
- II. Propriétés du diiodophénol 1.2.4.— Éthers oxydes et éthers sels.— Action de l'acide azotique sur ce phénol diiodé.
- III. Propriétés du phénol triiodé 1.2.4.6.— Éthers oxydes et éthers sels.

CHAPITRE III.

- I. Action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur le phénol.
- II. Action de l'iode sur le phénol en présence du bichlorure de mercure et d'acétate de sodium.
- III. Action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur l'anisol.

DEUXIÈME PARTIE.

Iodonitranilines et leurs dérivés iodés.

Historique.

CHAPITRE I. — *Composés iodés ayant pour origine l'orthonitraniline.*

Généralités.

- I. Orthonitraniline moniodée $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$; dérivé acétylé et nitrobenzène iodé $C^6H^4I_3(NO^2)_4$.
Paraiodoacétanilide. — Paraiodoaniline.
Dérivés iodés de l'acide orthonitrosulfanilique.
- II. Nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.6}(NO^2)_4$.
Aniline diiodée 1. 3. 6. — Diiodobenzène 1. 4.
Triiodobenzène 1. 2. 4.
Phénol diiodé 1. 3. 6. — Éther acétique.
- III. Orthonitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_2(NH^2)_4$.
Nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.5}(NO^2)_4$
Aniline diiodée 1. 3. 5.
Phénol diiodé 1. 3. 5. — Phénéthol diiodé, éther acétique.

IV. Nitrobenzène triiodé $C^6H^2I^3_{3.5.6}(NO^2)_1$.

Aniline triiodée 1. 3. 5. 6.

Phénol triiodé 1. 3. 5. 6. — Phénéthol triiodé. — Éther acétique.

CHAPITRE II. — *Dérivés iodés issus de la métanitriline.*

Généralités.

I. Préparations des métanitrilines iodées.

II. Métanitrilines moniodées :

Isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_3(NH^2)_1$ et paraiodo-nitrobenzène.

Isomère 1. 3. 4.

III. Nitriline diiodée $C^6H^2I^2_{2.4}(NO^2)_3(NH^2)_1$.

Nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{2.6}(NO^2)_4$. —

Aniline diiodée 1. 2. 6. et dérivé acétylé.

— Phénol diiodé 1.2.6, Éther acétique. —

Nitrobenzène triiodé $C^6H^2I^3_{2.5.6}(NO^2)_1$.

IV. Nitriline diiodée 1. 3. 4. 6. — Nitrobenzène

diiodé 1.2.4. — Aniline diiodée 1. 2. 4. —

Phénol diiodé 1. 2. 4. — Nitrobenzène triiodé 1. 2. 4. 5.

CHAPITRE III. — *Dérivés iodés obtenus avec la paranitriline.*

Généralités.

I. Nitrobenzène diiodé 1. 3. 4.

II. Aniline diiodée 1. 3. 4 et dérivé benzoylé.

III. Phénol diiodé 1. 3. 4. — Éthers oxydes et éthers sels.

Conclusions.

Ces recherches ont été effectuées en grande partie au Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole supérieure

de Pharmacie de Paris, sous la direction de M. le professeur JUNGFLAISCH. Je prie mon excellent Maître de vouloir bien agréer ici l'hommage de mon profond respect et l'expression de ma vive reconnaissance pour ses précieux conseils et ses encouragements.

J'adresse aussi à M. Ernest FOURNEAU, chef de service à l'Institut Pasteur, qui a bien voulu m'admettre à travailler dans son Laboratoire où j'ai pu terminer cette étude, l'assurance de mes sentiments de sincère gratitude.

PREMIÈRE PARTIE.

Phénols et Nitrophénols iodés.

Historique.

L'orthoiodophénol $C^6H^4I_2(OH)$, a été étudié par de nombreux chimistes qui, pour la plupart, n'ont pas eu entre les mains ce produit à l'état pur.

LAUTEMANN (1), le premier, mentionne un iodophénol formé en chauffant l'acide iodosalicylique et donnant, par fusion avec un alcali, la pyrocatéchine ; ce composé iodé qu'il ne décrit pas davantage semble être l'orthoiodophénol.

SCHÜTZENBERGER et SENGENWALD (2) obtiennent dans l'action du chlorure d'iode sur le phénol, à côté d'un diiodophénol, un monoiodophénol qu'ils décrivent comme un liquide incolore, sirupeux, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis.

KÖRNER (3), en employant le procédé de Kékulé qui consiste à ajouter du phénol à une solution alcaline étendue d'iode et d'acide iodique et à aciduler peu à peu la liqueur avec l'acide chlorhydrique obtient, avec un peu de triiodophénol, une huile

(1) LAUTEMANN. — Liebig Ann., 1861 ; t. 120, p. 315.

(2) SCHÜTZENBERGER et SENGENWALD. — Jahr. f. Chem., 1862 ; t. 15, p. 413.

(3) KÖRNER. — Liebig Ann., 1866 ; t. 137, p. 213.

qui, après purification, est incolore, se solidifie par le froid et constitue un mélange d'ortho et paraiodophénol qu'il n'a pas séparés.

R. SCHMITT (1) indique que l'orthoiodophénol se forme quand on traite le diazophénol avec l'acide iodhydrique sans le décrire davantage.

WESELSKY et HLASIWETZ (2), en faisant réagir l'iode et l'oxyde jaune de mercure sur le phénol en solution dans l'alcool, ont obtenu, à côté d'un phénol diodé, une huile d'odeur pénétrante formée d'après eux de méta et de paraiodophénol. En fondant ce mélange avec un hydrate alcalin, il se forme de la résorcine accompagnée d'un peu de pyrocatéchine.

LOBANOFF (3) a tenté une séparation des composés iodés obtenus par la méthode de Körner ; il décrit l'orthoiodophénol séparé de ses isomères et du triiodophénol comme une huile incolore ne se concrétant pas à -23° .

NÖLTING et WRZESINSKY (4) obtiennent l'orthoiodophénol en réduisant l'orthonitrophénol, diazotant l'aminophénol et traitant le diazo avec l'acide iodhydrique. Ils indiquent que l'orthoiodophénol n'est pas une huile, ne se solidifiant pas même à -23° , mais un beau corps cristallisé, fondant à 43° .

SCHALL (5), dans l'action de l'iode sur le phénate de sodium en suspension dans du sulfure de carbone, obtint un mélange formé d'orthoiodophénol, d'un diiodophénol et d'un phénol triiodé. Cet auteur n'a pas pu séparer l'orthoiodophénol à l'état complètement pur, car ce n'est qu'après la publication du travail de NEUMANN qu'il annonça que son produit qu'il avait décrit liquide avait fourni à la longue des cristaux fusibles à $42-43^{\circ}$.

NEUMANN (6) fut le premier qui obtint ce composé pur et qui décrivit ses propriétés. Il le prépare en décomposant le chlorhydrate d'orthodiazophénol par l'acide iodhydrique ou l'iodure de potassium. Ce composé cristallise en aiguilles incolores, fusi-

(1) R. SCHMITT. — D. ch. Ges., 1868 ; t. 1, p. 68.

(2) WESELSKY et HLASIWETZ. — D. ch. Ges., 1869 ; t. 2, p. 523.

(3) LOBANOFF. — D. ch. Ges., 1873 ; t. 6, p. 1251.

(4) NÖLTING et WRZESINSKY. — D. ch. Ges., 1875 ; t. 8, p. 820.

(5) SCHALL. — D. ch. Ges., 1883 ; t. 16, p. 1897 ; 1887, t. 20, p. 3363.

(6) NEUMANN. — Liebig. Ann., 1887 ; t. 241, p. 68.

bles à 40-41°. Il distille à 186-187° sous 160 mm. en se colorant un peu ; en cherchant à le distiller à la pression ordinaire, il perd de l'iode vers 100°. Il est entraîné par la vapeur d'eau ; très soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, assez soluble dans l'eau chaude, il est peu soluble dans l'eau froide.

L'acide sulfurique le transforme à basse température en phénol diiodé $C^6H^3I_{2.4}(OH)_4$; chauffé avec un alcali, il donne naissance à la pyrocatéchine.

L'orthoiodoanisole $C^6H^4I_2(OCH^3)_4$ a été obtenu par REVERDIN (1) en décomposant au moyen de l'iodure de potassium le dérivé diazoïque de l'orthoanisidine. C'est une huile incolore distillant à 239-240° sous 730 mm.

Le phénéthol iodé $C^6H^4I_2(OC^2H^3)_4$ obtenu par cet auteur en décomposant par l'iodure de potassium le dérivé diazoïque de l'orthophénétidine est une huile lourde distillant vers 265° sous 735 mm. 5.

Des six phénols diiodés prévus par la théorie, un seul l'isomère $C^6H^3I_{2.4}(OH)_4$ a été l'objet d'une étude un peu étendue.

NEUMANN (*loc. cit.*) l'a préparé dans l'action à basse température de l'acide sulfurique sur l'ortho et le paraiodophénol.

SCHALL (*loc. cit.*) l'a obtenu aussi en substituant par l'oxyhydrile phénolique le groupe NH^2 de l'aniline diiodée $C^6H^3I_{2.4}(NH^2)_4$.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 72° ; il distille avec la vapeur d'eau. Traité à chaud par l'acide azotique ($D=1,3$), il engendre l'acide picrique.

L'éther acétique $C^6H^3I_{2.4}(CO^2CH^3)_4$ préparé par NEUMANN et VATER (*loc. cit.*) cristallise en prismes fusibles à 76°.

L'anisol diiodé $C^6H^3I_{2.4}(OCH^3)_4$ a été préparé par REVERDIN (*loc. cit.*) en décomposant le dérivé diazoïque de l'orthoiodoparaanisidine $C^6H^3I_2(NH^2)_4(OCH^3)_4$ en présence de l'iodure de potassium ; cet éther oxyde cristallise en feuillets incolores, fondant à 68-69°.

Cet auteur a aussi préparé le phénéthol diiodé $C^6H^3I_{2.4}(OC^2H^3)_4$ à partir de l'orthoiodoparaphénétidine $C^6H^3I_2(NH^2)_4(OC^2H^3)_4$. Gros prismes incolores, fusibles à 51°.

(1) REVERDIN. — Bull. Soc. Chim., 1896, t. 15, p. 638 ; 1897, t. 17, p. 114.

SCHALL a obtenu, dans la réaction dont j'ai parlé à propos de l'orthoiodophénol, un phénol diiodé, en cristaux brillants, fusibles à 68°, distinct de l'isomère 1, 2, 4 puisque son éther acétique $C^6H^3I^2(CO^2CH^3)$ fond à 107°, mais dont il n'a pas déterminé la constitution.

HLASIWETZ et WESELSKY considèrent comme un phénol diiodé un composé fondant à 150°, qui par fusion avec la potasse fournit un peu de pyrocatéchine ; c'est en réalité du triiodophénol $C^6H^2I^3_{2,4,6}(OH)_1$ impur.

Quant au phénol diiodé décrit par SCHÜTZENBERGER comme un solide incolore, fusible à 110°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les alcalis, il constitue un produit impur.

Un seul phénol triiodé, l'isomère $C^6H^2I^3_{2,4,6}(OH)_1$, a été préparé et étudié par de nombreux savants.

LAUTEMANN (1) a préparé ce composé en chauffant un mélange d'iode et d'acide salicylique ; il se forme d'après cet auteur un acide salicylique triiodé qui se décompose en triiodophénol à température plus élevée. Il cristallise dans l'alcool, qui le dissout peu, en aiguilles blanches tirant sur le gris et se sublimant en se décomposant. Chauffé avec l'acide azotique concentré, il fournit de l'acide picrique. L'action du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique le change en chloranile. En faisant bouillir le triiodophénol avec une solution concentrée de carbonate de sodium ou encore en fondant ensemble les deux corps et en les maintenant longtemps au B.-M. bouillant, LAUTEMANN l'a transformé en un corps rouge, renfermant de l'iode, insoluble dans la plupart des dissolvants, très stable, car les acides forts et les alcalis ne l'attaquent pas à la température ordinaire.

KÉKULÉ (2) a obtenu le triiodophénol dans l'action de l'iode et de l'acide iodique sur l'acide salicylique.

SCHÜTZENBERGER (3), dans l'action prolongée d'un excès de chlorure d'iode sur le phénol, a obtenu un mélange de phénol diiodé et d'un phénol triiodé ; il sépare ces deux composés par l'alcool à 60 centièmes qui dissout le dérivé diiodé. Le triiodo-

(1) LAUTEMANN. — Liebig Ann., 1861 ; t. 120, p. 307.

(2) KÉKULÉ. — Liebig Ann., 1864 ; t. 131, p. 231.

(3) SCHÜTZENBERGER — Jahr. f. Chemie, 1865, p. 524,

phénol cristallise par évaporation de sa solution dans l'alcool fort en fines aiguilles jaunes.

KÖRNER (*loc. cit.*) décrit le triiodophénol préparé par son procédé d'ioduration comme formé de fines aiguilles, incolores ou parfois de grosses aiguilles brillantes, fusibles à 156°, possédant une odeur persistante, désagréable.

H. KÄMMERER et E. BENZINGER (1), en introduisant dans une solution alcaline étendue et tiède de phénol, un excès d'iode en dissolution dans l'iodure de potassium, ont obtenu le composé iodé rouge de LAUTEMANN ; ils lui ont donné la formule $C^6H^2I^2O$ et l'ont appelé tétraiododiphénylène quinone ou encore tétraiododiphénylène-dioxyde.

MESSINGER et WORTMANN (2) ont repris l'étude de cette réaction. En faisant réagir à 50-60° 4 mol. d'iode dissous dans l'iodure de potassium sur 1 mol. de phénol en solution dans 4 mol. de soude, ces auteurs obtiennent un composé iodé, amorphe, rouge violacé, inodore, insoluble dans l'eau et les acides, fondant vers 157° en se décomposant, qu'ils considèrent comme le diiodophénoliode $C^6H^3I^2OI$. Il se dissout en grande partie dans les lessives alcalines et ces solutions séparées par filtration du composé coloré insoluble, puis neutralisées par un acide, laissent précipiter le triiodophénol $C^6H^2I^3_{2.4.6}(OH)_1$.

BOUGAULT (3) a indiqué plus récemment qu'en ajoutant de l'iode en quantité même faible à la solution aqueuse du triiodophénol dans le carbonate de soude, on le transforme en corps rouge, étudié par les auteurs cités plus haut, et qu'on retrouve à la fin de la réaction et, après acidulation, l'iode ajouté pour produire cette transformation. D'après cet auteur, la formule attribuée à ce corps rouge par KÄMMERER et BENZINGER permet d'expliquer cette curieuse réaction ; il conclut aussi qu'il ne peut pas exister d'acide salicylique triiodé donnant par perte d'acide carbonique le triiodophénol 1.2.4.6 susceptible de donner ensuite le corps rouge sous l'influence de l'iode et que l'acide salicylique triiodé de LAUTEMANN fondant à 157° n'est qu'un mélange de triiodophénol et d'acide salicylique diiodé.

(1) H. KÄMMERER et E. BENZINGER. — D. ch. Ges., 1878 ; t. 11, p. 557.

(2) MESSINGER et WORTMANN. — D. ch. Ges., 1889 ; t. 22, p. 2313.

(3) J. BOUGAULT. — Journ. de Ph. et Ch., 6^e série, 1908 ; t. 28, p. 145.

D'après cet auteur, le diiodophénoliode de MESSINGER et WORTMANN n'est qu'un mélange du corps rouge de LAUTEMANN avec le triiodophénol 1 2.4.6 qui, soluble dans une solution de carbonate de soude, peut être séparé du corps rouge insoluble dans les mêmes conditions.

Les trois nitrophénols isomères ont été transformés en nitrophénols iodés.

BUSCH (1), en faisant réagir l'iode et l'oxyde de mercure sur l'orthonitrophénol en solution dans l'acide acétique, a obtenu deux isomères monoiodés qu'il n'a pu séparer qu'incomplètement grâce à la solubilité différente de leurs sels de potassium dans l'alcool. Il décrit l'un d'eux comme fusible à 90-91° et comme l'isomère $C^6H^3I_3(NO^2)_2(OH)_4$, l'autre comme l'isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_2(OH)_4$ fondant à 66-67°.

Dans l'action des mêmes réactifs sur le paranitrophénol, BUSCH a préparé un nitrophénol iodé, qui fond à 154°-155° et qu'il considère comme l'isomère $C^6H^3I_2(NO^2)_4(OH)_4$; ce composé est en réalité le nitrophénol diiodé $C^6H^2I_{2.6}(NO^2)_4(OH)_4$ fondant à 156°5, obtenu par KÖRNER (2) en faisant réagir l'iode et l'acide iodique sur le paranitrophénol en solution alcaline. Ce composé a été aussi préparé par WESELSKY (3), par POST et BRACKEBUSCH (4).

KÖRNER a préparé de même, avec l'orthonitrophénol, l'isomère diiodé $C^6H^2I_{4.6}(NO^2)_2(OH)_4$ qui fond à 98°.

KÖRNER (5) a préparé par sa méthode d'ioduration appliquée au dinitrophénol $C^6H^3(NO^2)^{2.4}_2(OH)_4$, l'isomère $C^6H^2I_6(NO^2)^{2.2.4}_2(OH)_4$, fusible à 106°, déjà obtenu par ARMSTRONG (6) dans l'action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur le dinitrophénol ou en échangeant par l'iode le groupe NH^2 du dinitroaminophénol $C^6H^2(NO^2)^{2.4}_2(NH^2)_6(OH)_4$.

REVERDIN (loc. cit.) a obtenu le nitroanisole iodé $C^6H^3I_2(NO^2)_4(OCH^3)_4$ en nitrant l'ortho et le paraïodoanisole.

(1) BUSCH. — D. ch. Ges., 1874 ; t. 7, p. 462.

(2) KÖRNER. — Zeitschr. f. Chem., 1868, p. 324.

(3) WESELSKY. — Liebig Ann., 1874 ; t. 174, p. 108.

(4) POST et BRACKEBUSCH. — Liebig Ann., 1880 ; t. 205, p. 91.

(5) KÖRNER. — Zeitschr. f. Chemie, 1868, p. 325.

(6) ARMSTRONG. — D. ch. Ges., 1873 ; t. 6, p. 651.

CHAPITRE I.

Orthiodophénol.— Phénol diiodé $C^6H^3I^2_{2.6}(OH)_1$ Nitrophénols iodés.

NEUMANN (loc. cit.) prépare l'orthiodophénol en décomposant soit par l'acide iodhydrique, soit par l'iodure de potassium, le chlorhydrate de diazoaminophénol. Ce procédé fournit, d'après l'auteur, 50 % d'iodophénol qu'il est difficile de purifier.

Un autre procédé classique, mais fort long, consiste à substituer, à l'aide du composé diazoïque, le groupe NH^2 de l'orthonitraniline par un atome d'iode, à réduire ensuite le nitrobenzène iodé $C^6H^4I_2(NO^2)_1$ obtenu en aniline iodée $C^6H^4I_2(NH^2)_1$ et enfin à remplacer au moyen de son dérivé diazoïque le groupe NH^2 de cette base par l'oxhydrile phénolique pour avoir l'iodophénol $C^6H^4I_2(OH)_1$. Ce procédé a été appliqué par HOLLEMAN (1).

L'action de l'iode sur le phénate de sodium en suspension dans le sulfure de carbone, action étudiée par SCHAAL (loc. cit.), fournit un mélange de trois phénols iodés, l'orthiodophénol, un diiodophénol et un triiodophénol dont l'auteur n'a pas déterminé les constitutions.

J'ai perfectionné et simplifié le mode de séparation de ces trois composés iodés donné par SCHALL ; ainsi modifié, le procédé de ce savant permet de préparer rapidement et avec un rendement avantageux l'orthiodophénol.

Le phénol diiodé, qui se forme en proportion appréciable dans cette réaction, est l'isomère $C^6H^3I^2_{2.6}(OH)_1$, car je l'ai

(1) HOLLEMAN. — Koninkl. Akad. van Werensch. Amsterdam, Wisk in Natk. Afd., 19, 67. 77, 9/6 (2815) 1910.

transformé, par la réaction de Reimer, en aldéhyde paraoxybenzoïque diiodé déjà connu $C^6H^2I^2_{3,5}(OH)_4(COH)_1$, puis aussi en triiodophénol $C^6H^2I^3_{2,4,6}(OH)_1$.

Le phénol triiodé, qui se forme en faible quantité dans la réaction de Schall, n'est pas un isomère nouveau comme le pensait l'auteur, mais bien l'isomère connu $C^6H^2I^3_{2,4,6}(OH)_1$, incomplètement purifié.

Dans l'action de l'acide azotique sur l'orthoiodophénol et le diiodophénol 1.2.6, j'ai obtenu des nitrophénols iodés dont certains avaient été déjà décrits, mais avec une constitution inexacte.

J'ai préparé avec ces iodophénols et ces nitrophénols iodés, afin de mieux les caractériser, quelques dérivés : éthers sels et éthers oxydes.

I.— Réaction de Schall.— Séparation de l'orthoiodophénol et du phénol diiodé 1.2.6.

Préparation du phénate de sodium. — On ajoute peu à peu, en refroidissant, 11 gr. 50 de sodium dans 400 à 500 cc. d'alcool absolu contenu dans un ballon; on achève la réaction en chauffant vers la fin au B.-M. le ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On additionne la liqueur de 47 gr. de phénol qui a été purifié par distillation. On distille au B.-M. une partie de l'alcool, puis le reste dans un bon vide; il est nécessaire, pour chasser ainsi complètement l'alcool, de porter le mélange vers 200° au bain d'huile. On obtient ainsi un produit blanc, poreux, qui se détache facilement du ballon et qu'on pulvérise rapidement; il constitue le phénate de sodium.

Analyse.— Dosage du sodium : calculé pour C^6H^5ONa , $Na \frac{o}{o} = 19,82$; trouvé : $Na = 19,44$ et $20,15$.

Action de l'iode sur le phénate de sodium. — 50 gr. de phénate alcalin sont mis en suspension dans 500 cc. de sulfure de carbone pur, puis on ajoute à ce mélange peu à peu, en agitant, de l'iode pulvérisé et séché sur l'acide sulfurique. La coloration violette du mélange disparaît vite au début de l'opération, puis disparaît plus lentement, enfin cette coloration persiste quand on a employé 113 gr. d'iode. A ce moment, la réaction, qui s'effectue avec un dégagement de chaleur notable, est

terminée. Après un repos de 24 heures, on sépare, par filtration au Büchner, la solution sulfo-carbonique d'un dépôt un peu pâteux qu'on lave, à plusieurs reprises, sur le filtre même, avec du sulfure de carbone. Le résidu de la distillation des solutions sulfo-carbonique réunies est une huile un peu colorée pesant 100 gr. environ. C'est un mélange de phénol monoiodé, de diiodophénol et de triiodophénol.

Pour les séparer, on distille cette huile dans un courant de vapeur d'eau. Un peu de sulfure de carbone, retenu par le produit, distille d'abord ; puis un composé huileux, incolore, qui est un mélange de l'orthoiodophénol avec un peu de phénol diiodé, distille ensuite. Quand le distillat fournit dans le réfrigérant un produit cristallisé blanc, formé de diiodophénol presque pur, on acidule, par de l'acide sulfurique au 1/10, le liquide soumis à la distillation qui est alcalin, puis on pousse la distillation du diiodophénol aussi loin que possible.

On sépare par décantation le composé huileux des eaux-mères qu'on épuise plusieurs fois à l'éther ; la dissolution éthérée décantée est additionnée de l'iodophénol liquide, puis la solution éthérée totale est séchée sur du sulfate de soude anhydre. Le résidu de la distillation de l'éther est une huile presque incolore qu'on distille dans le vide. Une première portion incolore distille à 98°-108° sous 16 mm., une deuxième fraction presque incolore passe à 112° sous 16 mm. ; le résidu est un peu coloré.

La première fraction n'a pas cristallisé après 24 heures de repos ; elle pèse 17 gr. 50. En la distillant de nouveau dans un courant de vapeur d'eau, on obtient 15 gr. d'orthoiodophénol qui cristallise au sein des eaux-mères en prismes, allongés, incolores.

La deuxième fraction cristallise bientôt par le repos ; elle pèse 33 gr.

Le résidu de la distillation sous pression réduite (7 gr. 5) est distillé de nouveau avec la vapeur d'eau ; elle fournit avec un peu d'orthoiodophénol 4 gr. 75 de phénol diiodé.

La première distillation a déjà donné 12 gr. de ce composé diiodé.

Pour purifier le produit qui n'a pas été entraîné lors de cette distillation, on le dissout dans la soude diluée, filtre la solution

alcaline et la précipite par l'acide sulfurique dilué. Le précipité obtenu (11 gr.) fournit de nouveau 6 gr. 15 de diiodophénol entraîné par la vapeur d'eau et 4 gr. 15 de phénol triiodé, presque pur, qui ne distille pas dans ces conditions.

Le précipité cristallin (75 gr.) séparé par filtration au Büchner de la solution sulfo-carbonique est traité par l'eau bouillante et la dissolution est filtrée sur un filtre mouillé pour retenir un peu de sulfure de carbone. La solution aqueuse fournit les réactions d'un iodure et donne après acidulation par l'acide sulfurique étendu, un faible précipité de diiodophénol (2 gr. environ).

En résumé, avec 50 gr. de phénate alcalin et 113 gr. d'iode, on obtient de 48 à 50 gr. d'orthoiodophénol (50 % de la théorie), 22 à 23 gr. de phénol diiodé et 4 gr. environ de triiodophéne.

Propriétés de l'orthoiodophénol. — Il cristallise en prismes allongés, aplatis, incolores, brillants ; il possède une odeur désagréable persistante, rappelant celle du gaiacol. Il fond à 41° ; il se décompose avec mise en liberté d'iode quand on veut le distiller à la pression ordinaire, il distille pourtant sans décomposition à 112° sous 16 mm. Il est un peu soluble dans l'eau et très soluble dans les solvants organiques. Sa solution aqueuse se colore en jaune paille à la lumière. Une solution aqueuse à 2/1000 fournit un précipité blanc par addition d'eau bromée ; elle fournit une coloration bleu violacée avec le perchlorure de fer étendu ; additionnée d'ammoniaque, puis d'eau bromée, elle donne une coloration bleu verdâtre, virant au rose par addition d'acide chlorhydrique.

L'orthoiodophénol, quand il est pur, ne se colore pas avec le temps, à l'air ou à la lumière ; impur, il se colore un peu à la longue.

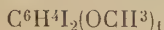
Son sel de sodium est peu soluble dans un excès d'alcali.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour C^6H^5OI , $I = 57,72$; trouvé : $I = 57,98$ (1).

(1) Ce dosage a été effectué par MM. H. BAUBIGNY et G. CHAVANNE par leur procédé de dosage des halogènes dans les composés organiques.

II.— Dérivés de l'orthoiodophénol.

ANISOL IODÉ.

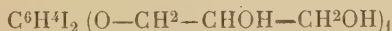


Pour préparer cet éther oxyde, on dissout 22 gr. d'orthoiodophénol dans 18 cc. d'une dissolution de potasse renfermant 5 gr. 6 d'alcali et on ajoute à la solution 12 à 13 gr. de sulfate de méthyle. On agite fortement le mélange qui se réchauffe de lui-même à environ 60°, puis on achève la réaction en chauffant un instant au B.-M. au réfrigérant ascendant. Après refroidissement, le liquide alcalin se sépare en deux couches ; on l'épuise à l'éther, on sèche la solution étherée sur du sulfate de soude anhydre et on distille l'éther. Le résidu de la distillation (22 gr.) est une huile un peu colorée qu'on distille dans le vide ; la très grande partie distille incolore à 111-113° sous 14 mm.

Cet éther possède une odeur aromatique pénétrante. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques usuels.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $\text{C}^7\text{H}^7\text{OI}$, $\text{I } \%$ = 54,27 ; trouvé : I = 54,49.

ORTHOIODOPHÉNOXYPROPANEDIOL.



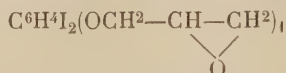
Ce composé s'obtient en dissolvant 60 gr. d'orthoiodophénol dans 175 cc. d'alcool absolu ; on ajoute à la solution une dissolution concentrée renfermant 15 gr. 3 de potasse, puis en refroidissant un léger excès de monochlorhydrine de la glycérine. La liqueur qui s'échauffe un peu pendant cette addition est abandonnée au repos pendant 24 heures ; un dépôt de chlorure de potassium apparaît bientôt. On termine la réaction en portant le mélange à l'ébullition pendant 2 heures ; on distille l'alcool et on additionne d'eau le résidu. Le précipité blanc cristallin obtenu est séché ; il pèse 71 gr. On le purifie en le

dissolvant à chaud dans le chloroforme ; la solution à froid abandonne l'iodophénoxypropanediol en longues aiguilles, blanches, inodores, soyeuses, fusibles à 95°.

Ce composé est peu soluble dans l'eau ; il est assez soluble dans les solvants organiques, la ligroïne excepté.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^9H^{11}O^3I$, $I\%$ = 43,19 ; trouvé : I = 43,05.

IODOPHÉNOXYPROPÉNOXYDE.

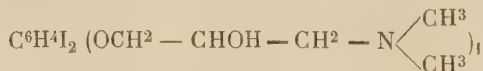


Ce composé se prépare en introduisant 22 gr. de phénol iodé dans 22 gr. 2 de lessive de soude renfermant 8 gr. d'alcali ; la liqueur s'échauffe, puis l'iodophénate alcalin, d'abord dissous, cristallise par le refroidissement en fines aiguilles. On chauffe lentement le mélange au B.-M. jusqu'à dissolution ; on y ajoute alors, en agitant fortement, 13 gr. de dichlorhydrine et on abandonne la solution au repos pendant plusieurs jours. Il se forme après plusieurs heures deux couches, une couche supérieure huileuse, l'autre plus lourde renfermant des cristaux de chlorure de sodium. La réaction terminée, on étend le mélange avec un peu d'eau et on l'épuise à l'éther. La solution étherée est séchée sur du sulfate de soude anhydre, puis distillée. Le résidu est fractionné dans le vide ; une partie importante (14 gr.) distille à 200-202° sous 20 mm., une autre partie, bouillant plus haut, constitue un résidu visqueux et incolore.

La portion bouillante à 200-202° sous 20 mm. est l'oxyde cherché. Il constitue un liquide incolore, soluble dans les solvants organiques usuels.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^9H^9O^2I$, I = 48,66 ; trouvé : I = 48,63.

IODOPHÉNOXYDIMÉTHYLAMINOPROPANOL.

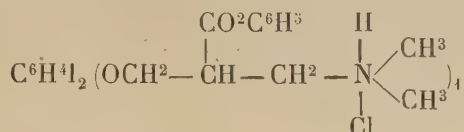


Cette base se prépare en chauffant à 100°, en tube scellé, pendant 10 heures, l'oxyde précédent avec un excès de dimé-

thylamine en solution benzénique ; on l'extrait par le procédé indiqué par E. FOURNEAU (1).

C'est une base sirupeuse incolore distillant vers 210° sous 20 mm. en se décomposant partiellement.

Le chlorhydrate du dérivé benzoylé



s'obtient en mélangeant un excès de chlorure de benzoyle avec une solution concentrée de la base dans du benzène. La liqueur par le repos dépose un produit cristallin qu'on purifie par cristallisation dans l'acétone. Il constitue des aiguilles incolores, prismatiques, très solubles dans l'alcool, peu dans l'acétone, fondant à 169-170°.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{21}\text{O}^3\text{NClI}$, $\text{Cl} + \text{I} = 34,80$; trouvé : $\text{Cl} + \text{I} = 34,30$.

ÉTHER BENZOÏQUE DE L'ORTHOIODOPHÉNOL.



Il s'obtient en maintenant vers 100°, pendant 2 heures, un mélange de 11 gr. d'iodophénol et de 8 gr. de chlorure de benzoyle. La réaction terminée, on verse la solution colorée en rouge dans un excès d'eau ; on lave à plusieurs reprises le produit huileux précipité avec de la potasse étendue et tiède et on le dissout dans l'éther. La solution éthérée, séchée, puis distillée, abandonne une huile incolore se congelant par le froid et qui a cristallisé à la longue en paillettes blanches, qui fondent à 37°. Cet éther est très soluble dans les solvants organiques.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^9\text{O}^2\text{I}$, $\text{I} = 39,19$; trouvé : $\text{I} = 39,13$.

(1) E. FOURNEAU. — Journ. de Ph. et Ch., 7^e série, 1910 ; t. II, p. 109.

III. — Action de l'acide azotique sur l'orthoiodophénol.

La nitration de l'iodophénol m'a fourni deux nitrophénols iodés, l'isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_2(OH)_4$ et l'isomère $C^6H^3I_2(NO^2)_4(OH)_4$.

Ils se forment ensemble quand on introduit peu à peu 8 gr. 8 d'orthoiodophénol dans un mélange de 8 à 9 gr. d'acide acétique et de 3 gr. d'acide azotique ($D=1,48$), maintenu à -5° ; de l'iode est mis en liberté, puis le mélange se concrète. On l'abandonne au repos jusqu'à ce que la température soit revenue vers 15° . On coule le mélange dans l'eau glacée, on enlève l'iode avec quelques gouttes de bisulfite de soude et on traite la liqueur à l'éther. Le résidu de la distillation de l'éther est traité par un courant de vapeur d'eau qui permet de séparer les deux nitrophénols iodés : l'isomère 1.2.6 distille seul. Le rendement est de 2 gr. 5 pour ce dernier et de 3 gr. 50 pour l'isomère 1.4.2, non volatil.

ORTHONITROPHÉNOL IODÉ



Ce composé cristallise par évaporation de sa solution alcoolique en longues aiguilles ou en primes rectangulaires allongés, jaunes, brillants, qui fondent à $110-111^\circ$. Très soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, il est moins soluble dans l'alcool et surtout l'éther de pétrole.

Analyse. — Dosage d'azote : calculé pour $C^6H^4O^3IN$, $N=5,28$; trouvé : $N=5,44$ et $5,23$.

Dosage d'iode : calculé pour $C^6H^4O^3NI$, $I=47,92$; trouvé : $I=48,25$ et $48,35$.

§ Sa constitution découle des faits suivants :

Busch a décrit deux nitrophénols iodés, obtenus ensemble avec l'orthonitrophénol, l'un comme l'isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_2(OH)_4$ fusible à 67° , l'autre comme l'isomère 1.2.5 fusible à $90-91^\circ$.

En répétant la réaction de cet auteur, j'ai constaté que le second composé, séparé complètement du premier, fond à 110-111° et non pas à 90-91° et qu'il est identique, par ses autres propriétés, à l'isomère que j'ai préparé en nitrant l'orthoiodophénol.

En outre les formules de constitution admises par Busch sont inexactes ; car, en traitant les deux isomères obtenus par lui avec l'iode et l'oxyde de mercure, en solution acétique, je les ai transformé l'un et l'autre en un même nitrophénol diiodé, $C^6H^2I_{4.6}^{2.2}(NO^2)_2(OH)_4$, décrit par KÖRNER.

Cette réaction indique que l'iode dans les isomères de Busch se trouve en position para, pour l'un, et en position ortho libre pour l'autre.

Transformation de l'isomère fusible à 110° en nitrophénol diiodé $C^6H^2I_{4.6}^{2.2}(NO^2)_2(OH)_4$. — On additionne peu à peu et en agitant, une solution de 2 gr. 65 du produit monoiodé dans 15 gr. d'acide acétique de 2 gr. 54 d'iode en solution acétique et de 1 gr. 08 d'oxyde jaune de mercure. La réaction terminée, on distille dans le vide une partie de l'acide acétique et on étend d'eau le reste. On lave le précipité obtenu avec une solution d'iodure de potassium pour enlever le biiodure de mercure et on dissout à chaud le produit ainsi purifié dans l'alcool qui abandonne, à froid, le nitrophénol diiodé en fines aiguilles jaunes, qui fondent à 98°, identique à l'isomère $C^6H^2I_{4.6}^{2.2}(NO^2)_2(OH)_4$ que j'ai préparé, dans un but de comparaison, en suivant les indications de KÖRNER.

L'isomère fusible à 67° a été transformé de la même façon, en nitrophénol diiodé 1.2.4.6.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^6H^3O^3NI^2$, $I = 64,96$; trouvé : $I = 64,61$.

J'ai aussi obtenu le nitrophénol diiodé de KÖRNER en nitrant le phénol diiodé $C^6H^3I_{2.4}^{2.2}(OH)_4$; ce fait confirme la constitution de cet isomère diiodé.

Il me restait à montrer lequel des deux isomères monoiodés de Busch était l'isomère 1.2.6, l'autre étant l'isomère 1.2.4.

Pour cela, j'ai transformé le nitrophénol iodé fusible à 110-111° en dinitrophénol iodé $C^6H^3I_6(NO^2)_2(OH)_4$ décrit par ARMS-TRONG, puis par KÖRNER.

Pour effectuer cette réaction, on maintient au B.-M. pendant quelques minutes un mélange de 5 gr. 3 du composé étudié, de 5 gr. 3 d'acide acétique et de 1 gr. 5 d'acide azotique fumant. Après refroidissement, on verse la liqueur dans l'eau, et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles jaune soufre, fondant à 106°, qui constituent le dinitrophénol iodé 1.2.4.6.

Analyse. — Dosage d'azote : calculé pour $C^6H^3O^5IN^2$, N = 9,03 ; trouvé : N = 9,25.

Dosage d'iode : calculé, I = 40,96 ; trouvé, I = 40,54.

Il résulte de ces faits que la formule de constitution du nitrophénol iodé que j'ai obtenu en nitrant l'orthoiodophénol et qui est identique à l'un des deux composés obtenus par Busch à l'état impur est l'isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_2(OH)_4$ et non pas, comme l'avait pensé cet auteur, l'isomère $C^6H^3I_5(NO^2)_2(OH)_4$. Le composé, fusible à 67°, qu'il avait considéré comme l'isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_2(OH)_4$ possède en réalité la formule $C^6H^3I_4(NO^2)_2(OH)_4$.

NITROANISOL IODÉ.

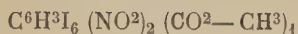


Cet éther oxyde a pu être obtenu en chauffant à 150° en tube scellé le sel d'argent du nitrophénol iodé $C^6H^3I_6(NO^2)_2(OH)_4$ en suspension dans l'alcool méthylique avec un léger excès d'iode de méthyle.

Il distille avec la vapeur d'eau et cristallise en aiguilles jaune pâle, fusibles à 61°. Il est soluble dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^7H^6O^3NI$, I = 45,52 ; trouvé : I = 45,36.

ÉTHER ACÉTIQUE DU NITROPHÉNOL IODÉ.



Cet éther-sel s'obtient en maintenant à l'ébullition pendant une heure le nitrophénol iodé avec un excès d'anhydride acétique. Après refroidissement, on verse la solution dans l'eau. Le précipité obtenu est cristallisé dans l'alcool. Aiguilles incolores, fusibles à 97°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^4\text{NI}$, I = 41,36 ; trouvé : I = 41,15.

PARANITROPHÉNOL IODÉ.



Ce composé a été obtenu, avec l'isomère $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_6 (\text{NO}^2)_2 (\text{OH})_1$ dans l'action de l'acide azotique sur l'orthoiodophénol, comme je l'ai indiqué. Quand on a entraîné l'isomère précédent à la vapeur d'eau, ce composé reste au fond du ballon sous forme d'une huile colorée qui cristallise à la longue en longues aiguilles. On purifie ce produit par dissolution dans la potasse étendue et précipitation par l'acide chlorhydrique. Le précipité huileux ainsi préparé est purifié à nouveau par des cristallisations dans le benzène ou mieux dans l'acide chlorhydrique qui, par refroidissement de sa solution chaude, laisse déposer ce nitrophénol iodé en aiguilles dures, jaunâtres, brillantes, qui fondent à 86-87°.

Il est assez soluble dans l'eau chaude qui le laisse cristalliser à froid en longues aiguilles ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le benzène.

Analyse. — Dosage d'azote : calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3\text{IN}$, N = 5,28 ; trouvé : N = 5,5.

Dosage d'iode, calculé : I = 47,92 ; trouvé : I = 48,07.

Sa constitution découle de celle de son éther oxyde méthyli-que qui est identique au nitroanisole iodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_2 (\text{NO}^2)_4 (\text{OCH}^3)_1$ déjà décrit par REVERDIN.

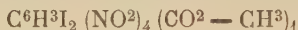
Le composé que BUSCH a décrit comme l'isomère $C^6H^3I_2(NO^2)_4(OH)_1$ est en réalité un nitrophénol diiodé, l'isomère $C^6H^2I_{2.6}(NO^2)_4(OH)_1$, obtenu par KÖRNER, POST et BRACKEBUSCH, etc.

NITROANISOL IODÉ.



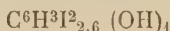
Cet éther oxyde s'obtient en chauffant en tube scellé à 150° le sel d'argent du dérivé $C^6H^3I_2(NO^2)_4(OH)_1$ avec de l'alcool méthylique et de l'iodure de méthyle. Il constitue des aiguilles incolores, fusibles à 96°; il distille avec la vapeur d'eau. Il a été préparé par une autre voie par REVERDIN (*loc. cit.*).

ÉTHER ACÉTIQUE DU NITROPHÉNOL IODÉ.



Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 68°.

IV. — Phénol diiodé.



Ce diiodophénol est obtenu dans l'action de l'iode sur le phénate de sodium et séparé des autres composés iodés formés avec lui par distillation à la vapeur d'eau. Ainsi purifié, il est mélangé pourtant d'un peu d'orthoiodophénol. On l'obtient pur par des cristallisations dans l'alcool ou par des précipitations fractionnées effectuées en ajoutant par portions de l'eau glacée à sa solution alcoolique. Les premiers précipités constituent le produit pur, les derniers contiennent l'orthoiodophénol qui plus soluble ne précipite qu'en solution étendue.

Il cristallise en aiguilles fines, blanches, brillantes, fusibles à 68°. Son odeur rappelle celle du phénol, il ne se colore pas avec le temps ou à la lumière. Il distille avec la vapeur d'eau,

Peu soluble dans l'eau, il est très soluble dans les dissolvants organiques usuels sauf dans l'éther de pétrole qui le dissout pourtant à chaud et le laisse cristalliser à froid en aiguilles agglomérées.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^6H^4OI^2$, $I = 73,41$; trouvé : $I = 73,25$ et $73,34$.

Constitution du phénol diiodé 1. 2. 6.

1. — Formation de l'aldéhyde paraoxybenzoïque diiodé.



Pour préparer cet aldéhyde iodé avec le phénol diiodé, j'ai appliqué la réaction de REIMER dans les conditions suivantes.

Dans une solution de 13 p. 84 de diiodophénol (1 mol.) dans 70 p. de potasse (soit 8 gr. 96 d'hydrate de potassium ou 4 mol.) et 30 p. d'alcool, maintenue à 60-70° dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube à brome, on ajoute peu à peu et en agitant 9 p. de chloroforme dilué avec autant d'alcool. L'addition terminée, on maintient la liqueur à l'ébullition pendant 2 heures. On distille l'excès de chloroforme et l'alcool ; on acidule le liquide restant par l'acide sulfurique dilué et on traite le précipité huileux obtenu par un courant de vapeur d'eau. Le phénol diiodé qui a échappé à la réaction distille ; en refroidissant, la solution dépose en faible quantité (10 % du rendement théorique) l'aldéhyde diiodé cristallisé en aiguilles, aplaties, un peu colorées, brillantes qui, après purification, fondent à 198-199°.

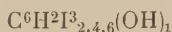
Cet aldéhyde diiodé est identique à l'isomère $C^6H^2I^2_{3.5}(OH)_4(COH)_1$ décrit par PAAL (1).

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^7H^4O^2I^2$, $I = 67,9$; trouvé : $I = 67,62$ et $67,25$.

La formation de l'aldéhyde paraoxybenzoïque diiodé avec le diiodophénol étudié, montre que ce composé est l'isomère $C^6H^2I^2_{2.6}(OH)_4$.

(1) PAAL.— D. ch. Ges., 1895 ; t. 28, p. 2412 ; 1896, t. 29, p. 2302.

2. — Transformation en triiodophénol.

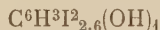


Pour transformer le diiodophénol en phénol triiodé, on ajoute peu à peu à une solution étherée de 6 p. 92 de ce composé (2 mol.) 5 p. 08 d'iode (4 at.) et 2 p. 16 d'oxyde jaune de mercure (1 mol.) La réaction achevée, le résidu de l'évaporation de la liqueur a été purifié en précipitant sa solution alcaline par l'acide chlorhydrique. Le produit obtenu fond à 157°.

Son éther allylphénylique triiodé $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^3_{2.4.6}(\text{OC}^3\text{H}^3)_1$ est identique à l'éther correspondant que j'ai préparé avec le triiodophénol $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^3_{2.4.6}(\text{OH})_1$ et que je décrirai dans ce qui suit.

Un diiodophénol connu $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^2_{2.4}(\text{OH})_4$ pourrait, il est vrai, fournir par la même réaction le triiodophénol $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^3_{2.4.6}(\text{OH})_1$, mais ce composé présente des propriétés différentes de celle du diiodophénol 1. 2. 6.

V. — Éthers oxydes du diiodophénol.



Pour caractériser ce diiodophénol, j'ai préparé quelques-uns de ses éthers oxydes.

On obtient ces composés étherés en dissolvant une molécule du phénol diiodé dans l'alcool correspondant à l'iodure alcoolique, en ajoutant une solution concentrée de potasse renfermant une molécule d'alcali, puis la quantité calculée (1 mol.) d'iodure alcoolique.

La réaction commence à froid, on l'achève en chauffant le mélange au B.-M. avec réfrigérant à reflux ; on distille l'alcool et purifie le produit de la réaction par un moyen approprié. Le rendement est théorique.

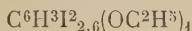
ANISOL DIODÉ.



Cet éther distille avec la vapeur d'eau ; il cristallise en aiguilles incolores dans l'alcool, en prismes allongées dans l'acide acétique. Il fond à 35°.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^6\text{OI}^2$: C = 23,33 ; H = 1,66 ; I = 70,55 ; trouvé : C = 23,50 ; H = 1,96 ; I = 70,45 et 69,79.

PHÉNÉTHOL DIODÉ.



Il cristallise en aiguilles dans l'alcool, en tablettes prismatiques incolores dans l'acide acétique. Il fond à 41-42°.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^8\text{OI}^2$: C = 25,66 ; H = 2,13 ; I = 67,91 ; trouvé : C = 25,96 ; H = 2,46 ; I = 67,35 et 68,10.

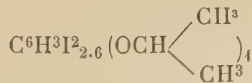
ÉTHER PROPYPHÉNYLIQUE DIODÉ.



Cet éther est un liquide incolore bouillant à 138-140° sous 62 mm. de pression en se colorant un peu. Il est peu volatil avec la vapeur d'eau.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{OI}^2$: C = 27,83 ; H = 2,89 ; I = 65,46 ; trouvé : C = 28,15 ; H = 2,57 ; I = 64,86 et 65,79.

ÉTHER ISOPROPYPHÉNYLIQUE DIODÉ.



Liquide incolore bouillant à 198-201° sous 62 mm.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{OI}^2$: C = 27,83 ; H = 2,89 ; I = 65,46 ; trouvé : C = 28 ; H = 3,12 ; I = 65,25.

ÉTHER ALLYLPHÉNYLIQUE DIODÉ.



Il cristallise dans le benzène et l'acide acétique en paillettes incolores, fusibles à 46°.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^8\text{OI}^2$: C = 27,78 ; H = 2,07 ; I = 65,80 ; trouvé : C = 27,85 ; H = 2,46 ; I = 65,80 et 65,25.

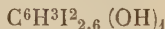
ETHER BENZYLPHÉNILIQUE DIODÉ.



Il cristallise en aiguilles dans le benzène, en gros prismes, incolores, dans l'éther. Il fond à 74°5.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{OI}^2$: C = 35,77 ; H = 2,29 ; I = 58,25 ; trouvé : C = 36 ; H = 2,50 ; I = 58,05 et 57,75.

VI. — Action de l'acide azotique sur le Diiodophénol.



1. — Formation du nitrophénol iodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_6(\text{NO}^2)_2(\text{OH})_4$ et du nitrophénol diiodé $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}_{2.6}(\text{NO}^2)_4(\text{OH})_4$.

On obtient ensemble ces deux composés en introduisant, peu à peu et sans laisser la température monter au-dessus de — 5°, 7p. de diiodophénol dans un mélange bien refroidi de 1 p. 5 d'acide azotique fumant ($D=1,48$) et 7p. d'acide acétique ; de l'iode est mis en liberté et le mélange se concrète. Après avoir élevé lentement la température vers 30° pour achever la réaction, on verse la liqueur sur du bisulfite de soude étendu et l'on traite le liquide à l'éther. Le résidu (6 gr.) de l'évaporation de la solution étherée est un mélange des deux nitrophénols iodés que j'ai séparés en les distillant avec la vapeur d'eau.

Un tiers du mélange est entraîné ; il constitue l'orthonitrophénol monoiodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_6(\text{NO}^2)_2(\text{OH})_4$ obtenu aussi en nitrant l'orthoiodophénol et que j'ai déjà décrit.

Le résidu de la distillation avec la vapeur d'eau est purifié par dissolution dans la potasse et précipitation par l'acide chlorhydrique.

Le précipité ainsi obtenu est dissous dans l'alcool chaud qui à froid dépose le nitrodiiodophénol en gros prismes jaune clair, fusibles à 155°5, identique à l'isomère $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_4(OH)_4$, déjà étudié par KÖRNER, POST et BRACKEBUSCH, puis par WESELSKY.

Analyse. — Calculé pour $C^6H^3O^3I^2N$, $I = 64,96$; $N = 3,58$; trouvé $I = 64,75$, $N = 3,85$ et $3,75$.

On peut aussi effectuer la nitration du diiodophénol 1. 2. 6 en solution dans l'éther et obtenir les deux nitrophénols indiqués plus haut.

On ajoute à une solution de 5 p. de ce composé dans 25 cc. d'éther pur 5 p. d'un mélange à parties égales d'acide azotique et d'acide acétique; la réaction qui parfois n'a pas lieu à la température ordinaire se déclare quand on verse la solution sur du bisulfite étendu.

NITRODIIODOANISOL.

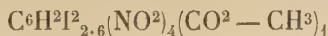


J'ai pu obtenir cet éther en chauffant en tube scellé à 150°, deux heures durant, le sel d'argent du nitrodiiodophénol avec de l'alcool méthylique et un excès d'iodure de méthyle.

Il cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 133-134°.

Analyse. — Calculé pour $C^7H^5O^3I^2N$: $I = 62,71$; trouvé: $I = 62,85$.

ÉTHER ACÉTIQUE DU NITRODIIODOPHÉNOL.

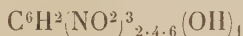


Cet éther sel est obtenu en maintenant à l'ébullition, une heure ou deux, le nitrodiiodophénol avec un excès d'anhydride acétique; on verse la solution refroidie dans l'eau, dessèche le précipité obtenu et le fait cristalliser. Il constitue des aiguilles

incolores, fusibles à 194-195°, solubles dans l'alcool chaud, l'acide acétique et le benzène.

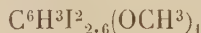
Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^6H^5O^4I^2N$; $I = 58,66$; trouvé : $I = 58,87$.

2. — Formation du trinitrophénol.



Si on introduit peu à peu 7 p. du phénol diiodé 1.2.6 dans un mélange non refroidi de 7 p. d'acide azotique fumant et de 2 p. 5 d'acide acétique, la température du mélange s'élève beaucoup et tout l'iode du composé iodé est mis en liberté. Après le traitement au bisulfite de soude et à l'éther, j'ai obtenu 4 gr. environ d'un corps qui a cristallisé par refroidissement de sa solution aqueuse en paillettes jaunâtres; fusibles à 118-120° et présentant les réactions de l'acide picrique.

3. — Nitration de l'anisol diiodé.



Cet éther oxyde du diiodophénol est moins sensible à l'action de l'acide azotique que le phénol diiodé.

Sa nitration a lieu quand on maintient un quart d'heure vers 65° un mélange de 3 p. 6 de ce composé, 10 p. d'acide azotique fumant et 10 p. d'acide acétique ; on verse sur du bisulfite et on extrait à l'éther. Le résidu de l'évaporation de la liqueur éthérée est un mélange de deux corps que j'ai séparé par cristallisation fractionnée dans l'alcool ; le nitrodiiodoanisole $C^6H^2I_{2.6}(NO^2)_4(OCH^3)_1$ moins soluble se sépare d'abord en aiguilles incolores, fusibles à 133-134° (rendement 2 gr. 80), puis le nitroiodoanisole $C^6H^3I_2(NO^2)_4(OCH^3)_1$ cristallise ensuite en fines aiguilles incolores, fusibles à 96° (Rendement 1 gr. environ).

CHAPITRE II.

Phénol diiodé $C^6H^3I^2_{2.4}(OH)_1$, — Phénol triiodé $C^6H^2I^3_{2.4.6}(OH)_1$ et dérivés de ces Iodophénols.

J'ai utilisé la réaction de MESSINGER et VORTMANN pour préparer d'une part le diiodophénol $C^6H^3I^2_{2.4}(OH)_1$, accompagné du phénol triiodé $C^6H^2I^3_{2.4.6}(OH)_1$, d'autre part le triiodophénol $C^6H^2I^3_{2.4.6}(OH)_1$ seul.

A l'étude de ces isomères iodés, j'ai ajouté celle d'un certain nombre de leurs éthers.

I. — Préparation du phénol diiodé $C^6H^3I^2_{2.4}(OH)_1$ et du phénol triiodé $C^6H^2I^3_{2.4.6}(OH)_1$.

Dans 800 cc. d'une solution contenant 50 gr. 8 d'iode (4 atomes) et 60 gr. d'iodure de potassium, on verse, peu à peu et en agitant, 9 gr. 4 de phénol pur (1 mol.) et 11 gr. 2 de potasse (2 mol.) dissous dans 200 cc. d'eau ; un précipité cristallin, blanc grisâtre se dépose rapidement. Pour achever la réaction, le tout est porté vers 60°, puis abandonné au repos pendant 24 heures. Le précipité séparé, lavé et essoré, est enfin desséché dans le vide ; il pèse de 28 à 30 gr.

Les eaux-mères avec l'eau de lavage sont faiblement colorées et ne renferment que 0 gr. 35 à 0 gr. 40 d'iode libre ; la presque totalité de l'iode a donc réagi.

Le produit obtenu est un mélange. J'en ai séparé les composants par deux procédés.

Le premier consiste à le soumettre à l'action d'un courant de vapeur d'eau. Un peu plus du quart de la matière se trouve entraîné ; le reste, formé surtout de triiodophénol, ne se volatilise pas sensiblement dans ces conditions.

La matière distillée est incolore et cristallisée en aiguilles ; elle est formée par le diiodophénol $C^6H^3I^2_{2.4}(OH)_1$ et fond à 70-71°5.

Les eaux-mères agitées avec de l'éther cèdent à ce solvant 0 gr. 50 d'un composé fondant vers 60° se colorant rapidement et qui est un mélange d'orthoiodophénol et de diiodophénol.

Un second procédé de séparation consiste à soumettre le mélange à des précipitations fractionnées, effectuées en ajoutant progressivement de l'eau à la solution alcoolique. Le phénol triiodé se précipite d'abord ; les derniers précipités contiennent le diiodophénol.

En opérant la même réaction sur une quantité double de phénol, j'ai obtenu les mêmes composés en proportions différentes. Avec 9 gr. 4 de phénol (1 mol.), 5 gr. 6 de potasse (1 mol.) et 25 gr. 4 d'iode (2 at.) il se forme relativement peu de triiodophénol (5 gr.) et beaucoup plus de diiodophénol (7 gr.).

En répétant cette réaction, avec 9 gr. 4 de phénol (1 mol.), 5 gr. 6 de potasse (1 mol.) et 12 gr. 7 d'iode (1 at.) on n'obtient pas de précipité, les phénols iodés restant en solution grâce à l'alcali en excès de moitié environ.

En neutralisant avec de l'acide chlorhydrique dilué on obtient un précipité (6 gr. 50) qui est encore un mélange de diiodophénol (3 gr. 25) volatil avec la vapeur d'eau et de phénol triiodé (2 gr. 05).

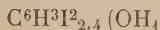
Dans ces deux derniers cas, une partie du phénol échappe à la réaction.

En diminuant, au contraire, la quantité du phénol employée il se forme presque exclusivement du triiodophénol. Avec 9 gr. 4 de phénol (1 mol.), 16 gr. 8 de potasse (3 mol.) et 76 gr. 2 d'iode (6 at.), le triiodophénol est recueilli en quantité indiquée par l'équation

$$C^6H^5OH + 3KOH + 3I^2 = C^6H^3I^3OH + 3KI + 3H^2O$$

soit 47 gr. environ pour les proportions citées plus haut.

II. — Diiodophénol.



1. — Obtenu et séparé comme il vient d'être dit, ce diiodophénol peut être purifié en laissant refroidir lentement sa solution aqueuse, saturée et chaude; il se dépose en longues aiguilles incolores, fusibles à 72°.

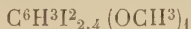
Il est préférable cependant de soumettre la dissolution alcoolique à des précipitations successives par l'eau glacée; le premier précipité séparé fond à 68-69°, il est peu abondant, les suivants fondent tous à 71-72°. Un peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, l'acétone; il est moins soluble dans le benzène, le chloroforme et surtout l'acide acétique. Le chloroforme permet de l'obtenir en belles aiguilles incolores. Vers 100°, il se sublime; il se décompose à plus haute température.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4\text{OI}^2$, I = 73,41; trouvé : I = 73,64, 72,97 et 73,61.

Son éther acétique est identique avec l'éther acétique du diiodophénol de NEUMANN; l'anisol diiodé que j'ai préparé avec ce phénol iodé constitue l'isomère $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^2_{2,4}(\text{OCH}^3)_1$ obtenu par REVERDIN par une autre voie. Ces deux faits, ainsi que ses propriétés, démontrent que ce diiodophénol est bien l'isomère $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^2_{2,4}(\text{OH})_1$.

2. — Ses éthers oxydes ont été préparés par la méthode qui m'a servi pour obtenir les éthers oxydes de son isomère 1.2.6.

ANISOL DIIODÉ.



Le produit brut est une huile colorée qu'on purifie par distillation avec la vapeur d'eau, en présence d'un peu d'acide sulfureux; ce composé huileux distille incolore et reste émulsion-

sionné dans l'eau. Il est repris par l'éther, purifié de nouveau en précipitant par l'eau sa solution acétique et finalement dissous dans l'alcool ou l'acide acétique. Les solutions évaporées dans le vide ont donné des lamelles fusibles à 68-69°; celles-ci sont identiques au diiodoanisole $C^6H^3I^2_{2.4} (OCH^3)_1$ de REVERDIN.

ÉTHER PROPYLPHÉNYLIQUE DIODÉ.



Je l'ai obtenu en ajoutant à une dissolution de 6 gr. 92 de diiodophénol dans 50 cc. d'alcool, 1 gr. 12 de potasse et 3 gr. 50 d'iodure de propyle normal; la réaction commencée à froid est achevée au B.-M. avec réfrigérant à reflux. Une portion du liquide a été distillée, le reste décoloré avec de l'acide sulfureux est précipité par l'eau. Le composé huileux séparé est purifié en le distillant avec la vapeur d'eau; il distille incolore et se concrète par le froid. Le rendement est théorique. Sa solution benzénique donne des lamelles, fusibles à 32°; sa solution acétique des tables rhombes, orthorhombiques. L'angle des faces m m est de 120°, le plan des axes optiques est dans g^1 , la bissectrice aiguë est perpendiculaire à h^1 (1).

Très soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène, cet éther est moins soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

Analyse. — Calculé pour $C^6H^{10}OI^2$: C = 27,83; H = 2,57; I = 65,46. Trouvé: C = 27,75 et 28; H = 3,05 et 3,2; I = 65,22 et 64,78.

ÉTHER ISOPROPYLPHÉNYLIQUE DIODÉ.



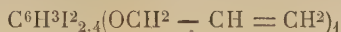
J'ai préparé et purifié cet éther comme le précédent avec 8 gr. 65 de diiodophénol, 1 gr. 4 de potasse, 5 gr. d'iodure d'isopropyle et 50 cc. d'alcool. L'huile distillée, incolore, a été desséchée dans un courant d'air sec, à 100°. Le rendement est

(1) Je dois ces données, ainsi que celles relatives à l'acétate du triiodophénol, à l'obligeance de M. BLONDEL.

théorique. Cet éther bout à 235-237° (corr.) sous 77 mm. de pression en se colorant un peu. Ses dissolvants sont ceux de son isomère ci-dessus.

Analyse. — Calculé pour $C^9H^{10}OI^2$ (comme plus haut). Trouvé : C = 27,33 et 27,16 ; H = 3,05 et 3,06 ; I = 65,84 et 64,95.

ÉTHER ALLYLPHÉNYLIQUE DIODÉ.



Je l'ai obtenu avec 6 gr. 92 de diiodophénol, 1 gr. 12 de potasse, 3 gr. d'iodure d'allyle et 50 cc. d'alcool ; la réaction a été presque complète à froid. L'huile précipitée totalement par l'eau a été lavée avec de la potasse, à l'eau ensuite, puis desséchée comme l'éther précédent. Elle bout, en se colorant, à 110-112° sous 139 mm. de pression. Ce composé s'altère quand on le distille avec la vapeur d'eau. Les dissolvants sont les mêmes que ceux des corps précédents.

Analyse. — Calculé pour $C^9H^8OI^2$: C = 27,78 ; H = 2,07 ; I = 65,80. Trouvé : C = 27,60 et 27,51 ; H = 2,75 et 2,54 ; I = 65,27 et 65,30.

3. — Éthers sels.

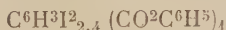
ÉTHER ACÉTIQUE DU DIIODOPHÉNOL.



Il s'obtient en chauffant à 125°, pendant 1 heure, le phénol iodé avec un excès d'anhydride acétique. La solution refroidie est étendue avec de l'eau et on fait cristalliser le précipité obtenu plusieurs fois dans l'acide acétique, puis dans l'alcool ; l'éther sel se dépose en longs prismes aplatis, d'odeur aromatique, fondant invariablement à 70-71°. Comme le point de fusion attribué à ce composé par NEUMANN et VATER est 76°, j'ai préparé cet éther avec le phénol diiodé obtenu par la méthode de l'un de ces auteurs ; j'ai obtenu des prismes incolores, identiques aux précédents, fusibles à 70-71° et non à 76°.

Les cristaux des deux origines ont donné, à l'examen cristallographique, des valeurs d'angles identiques.

ÉTHER BENZOÏQUE DU DIIODOPHÉNOL.

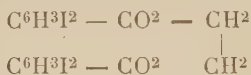


Je l'ai obtenu en chauffant vers 125°, une heure durant, 6 gr. 92 de diiodophénol avec un excès de chlorure de benzoïle. Après refroidissement, le produit pulvérisé a été purifié en le lavant avec une solution alcaline étendue et tiède, puis par des cristallisations dans l'acide acétique et le benzène. Il constitue de longues aiguilles aplaties, incolores, fusibles à 96-97°.

G. KING et H. Mc COMBIE (1) ont décrit récemment ce composé et confirment ses propriétés.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^8\text{O}^2\text{I}^2$: C = 34,66 ; H = 1,77 ; I = 56,44. Trouvé : C = 34,71 ; H = 2,49 ; I = 56,29 et 56,67.

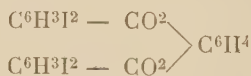
ÉTHER SUCCINIQUE NEUTRE.



Il a été préparé en maintenant vers 80°, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, 5 gr. de diiodophénol et du chlorure de succinyle en excès. Purifié comme le précédent, ce sel est caractérisé par sa faible solubilité dans les dissolvants ; il cristallise de sa solution benzénique chaude en prismes réfringents, fusibles à 209°.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^4\text{I}^4$: C = 24,8 ; H = 1,29 ; I = 65,63. Trouvé : C = 25,05 ; H = 1,65 ; I = 65,35 et 64,90.

ÉTHER PHTALIQUE NEUTRE.



Il a été préparé et purifié comme l'éther succinique ; avec 5 gr. de diiodophénol et un excès de chlorure de phtalyle, j'ai

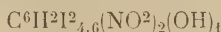
(1) G. KING et H. Mc COMBIE. — Chem. Soc., t. 103, p. 220 (1913).

obtenu 6 gr. environ d'un éther constitué par des aiguilles prismatiques, fusibles à 153°. Son meilleur dissolvant est le benzène.

Analyse. — Calculé pour $C^{20}H^{10}O^4I^4$: C = 29,19 ; H = 1,21 ; I = 61,8. Trouvé : C = 29,52 ; H = 1,43 ; I = 61,39 et 61,76.

4. — Action de l'acide azotique sur le diiodophénol 1.2.4.

ORTHONITROPHÉNOL DIIODÉ.



Ce composé s'obtient en ajoutant peu à peu à une solution refroidie de 5 gr. de diiodophénol dans 10 gr. d'acide acétique, 5 gr. d'un mélange à parties égales d'acide azotique et d'acide acétique. La liqueur prend une coloration rouge foncée, puis un produit coloré dépose. On abandonne le mélange au repos jusqu'à ce que la température soit montée à 15°-20°, puis on le coule sur du bisulfite de soude étendu et on épuise à l'éther. Le résidu de la distillation de la solution éthérée est traité par l'alcool bouillant ; en refroidissant, cette solution abandonne le nitrophénol diiodé en aiguilles fines, jaune foncé, qui fondent à 98°. Ce composé est un peu volatil avec la vapeur d'eau.

C'est l'isomère déjà décrit par KÖRNER (*loc. cit.*) et que j'ai obtenu d'autre part en fixant l'iode soit sur le nitrophénol iodé $C^6H^3I_6(NO^2)_2(OH)_1$, soit sur le nitrophénol $C^6H^3I_4(NO^2)_2(OH)_4$.

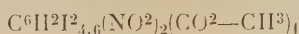
Analyse. — Calculé pour $C^6H^3O^3I^2N$: N = 3,58 ; I = 64,96. Trouvé : N = 3,65 ; I = 65,10.

NITRODIODOANISOL.



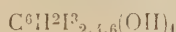
Il se prépare en chauffant, en tube scellé, à 125°-130°, 2 heures durant, le sel d'argent du nitrophénol iodé avec de l'alcool méthylique et de l'iodure de méthyle. Il cristallise dans le benzène ou dans l'acide acétique en fines aiguilles jaunâtres, qui fondent à 109-110°. Il est peu volatil avec la vapeur d'eau.

ÉTHER ACÉTIQUE DU NITROPHÉNOL IODÉ.



Obtenu avec l'anhydride acétique, il constitue de fines aiguilles jaune pâle, solubles dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique, fondant à 88°.

III. — Phénol triiodé.



1. — Ce composé est préparé et séparé comme je l'ai indiqué au début de ce chapitre.

Purifié par dissolution dans une lessive alcaline étendue et précipitation par l'acide chlorhydrique, on le traite par du benzène qui, à chaud, le dissout en proportion appréciable et l'abandonne, à froid, en fines aiguilles blanches, brillantes, d'odeur forte, fusibles à 157°.

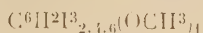
Insoluble dans l'eau, il est peu soluble dans l'alcool (1 partie dans 50 parties d'alcool à 95°) ainsi que dans l'alcool méthylique, le chloroforme, l'acide acétique, le benzène : l'éther et l'acétone sont ses meilleurs dissolvants. Il est quelque peu volatilisable dans un courant de vapeur d'eau ; aussi faut-il, lors de sa séparation avec le diiodophénol ne pas prolonger la distillation plus qu'il n'est nécessaire.

Ses propriétés l'identifient au triiodophénol 1.2.4.6 de LAUTE-MANN.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $\text{C}^6\text{H}^2\text{OI}^3$, $\text{I} = 80,72$; trouvé : $\text{I} = 80,40, 80,10$ et $79,98$.

2. — Éthers oxydes du triiodophénol.

ANISOL TRIIODÉ.



Il se prépare en chauffant une dissolution de 14 gr. 16 de triiodophénol dans 150 cc. d'alcool méthylique, additionnée de

1 gr. 68 de potasse et d'iodure de méthyle en excès. Le précipité obtenu en étendant d'eau le reste du liquide distillé, préalablement décoloré avec de l'acide sulfureux, fournit, après plusieurs cristallisations dans le benzène, des paillettes incolores, fusibles à 98-99°; ce dérivé cristallise aussi en longues aiguilles dans l'éther. Le rendement a été de 14 gr. environ. Peu soluble dans l'alcool, l'acide acétique, l'acétone, le chloroforme, il est plus soluble dans l'éther et le benzène.

Analyse. — Calculé pour $C^7H^5OI^3$: C = 17,27 ; H = 1,02 ; I = 78,89 ; trouvé : C = 17,78 et 17,25 ; H = 1,40 et 1,33 ; I = 78,0 et 77,56.

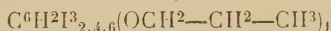
PHÉNÉTHOL TRIIODÉ.



Sa préparation et sa purification sont identiques à celles du précédent ; en opérant avec 14 gr. 16 de triiodophénol, 1 gr. 68 de potasse, un excès d'iodure d'éthyle et 150 cc. d'alcool, j'ai obtenu 14 gr. 5 d'un corps constitué par de longues aiguilles incolores, soyeuses, ou de gros bâtonnets prismatiques, de l'éther, fusibles à 83°. Mêmes dissolvants que pour l'anisol triiodé.

Analyse. — Calculé pour $C^8H^7OI^3$: C = 19,20 ; H = 1,4 ; I = 76,2 ; trouvé : C = 19,34 et 19,23 ; H = 1,71 et 1,96 ; I = 75,29 et 76,07.

ÉTHER PROPYLPHÉNYLIQUE.



Obtenu et purifié, comme les précédents, avec 11 gr. 80 de triiodophénol, 1 gr. 4 de potasse, 5 gr. d'iodure de propyle et 80 cc. d'alcool, il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 81°.

Analyse. — Calculé pour $C^9H^9OI^3$: C = 21,01 ; H = 1,75 ; I = 74,12. Trouvé : C = 21,19 et 21,46 ; H = 2,31 et 2,06 ; I = 73,64 et 73,89.

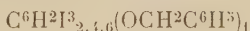
ÉTHER ALLYLPHÉNYLIQUE.



Je l'ai préparé et purifié, comme précédemment, avec 14 gr. 16 de triiodophénol, 150 cc. d'alcool, 1 gr. 68 de potasse et de l'iodure d'allyle en excès. La réaction, comme pour l'éther allylphénylique diiodé, a été vive à froid, car le ballon s'est rempli bientôt de fines aiguilles ; elle a été achevée, toutefois, en chauffant. Cet éther constitue de longues aiguilles incolores, fusibles à 113-114°. Peu soluble dans l'éther.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^7\text{OI}^3$: C = 21,09 ; H = 1,36 ; I = 74,41.
Trouvé : C = 21,14 et 21,65 ; H = 2,02 et 1,53 ; I = 74,19 et 73,85.

ÉTHER BENZYLPHÉNYLIQUE.

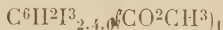


Même préparation et purification que pour les précédents. Avec 14 gr. 10 de triiodophénol, 150 cc. d'alcool, 1 gr. 68 de potasse et un excès de chlorure de benzyle, j'ai obtenu près de 15 gr. d'un éther cristallisant en aiguilles incolores, fusibles à 123°.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^9\text{OI}^3$: C = 27,75 ; H = 1,6 ; I = 67,79.
Trouvé : C = 27,62 ; H = 1,6 ; I = 67,50 et 67,13.

3. — Éthers sels du triiodophénol.

ÉTHER ACÉTIQUE DU TRIIODOPHÉNOL.

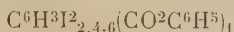


Il se prépare en chauffant à 125°, 14 gr. 16 de triiodophénol et un excès d'anhydride acétique. Le produit obtenu, lavé à l'eau, desséché, pesait 15 gr. Ce dérivé cristallise dans le benzène en aiguilles ou en prismes incolores volumineux, tricliniques, présentant les faces m, t, g', p ; soit l'angle mt = 115°27, l'angle mg' = 119° ; l'angle mp = 99°52 ; les cristaux sont

aplatis suivant m et allongés suivant l'arête mt. Il fond à 156°. Soluble dans les solvants organiques.

Analyse. — Calculé pour $C^8H^5O^2I^3$: C = 18,67 ; H = 0,97 ; I = 74,12 ; Trouvé : C = 19,0 ; H = 1,32 ; I = 74,35 et 74,05.

ÉTHER BENZOÏQUE DU TRIIODOPHÉNOL.



Préparation et purification identiques à celles de l'éther benzoïque du diiodophénol ; toutefois la réaction a lieu vers 170°. Cet éther constitue des prismes incolores, très gros et fusibles à 137°.

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^7O^2I^3$: C = 27,08 ; H = 1,21 ; I = 66,14 ; Trouvé : C = 27,33 ; H = 1,87 ; I = 66,23 et 66,12 (1).

Ces deux éthers sels ont été décrits récemment par G. KING et H. Mc COMBIE (*loc. cit.*), l'éther acétique comme des aiguilles qui fondent à 153° et l'éther benzoïque en grandes tables transparentes fondant à 137°.

(1) Ce dosage a été effectué par H. BAUBIGNY et G. CHAVANNE par leur procédé de dosage des halogènes.

CHAPITRE III.

En répétant la réaction de HLASIWETZ et WESELSKY, qui consiste à faire agir l'iode et l'oxyde jaune de mercure sur le phénol en solution dans l'alcool, je me suis assuré que cette action ne donne pas naissance, comme le prétendent les auteurs, d'une part à un mélange de métaiodophénol $C^6H^4I_3(OH)_1$ de paraiodophénol $C^6H^4I_4(OH)_1$, et d'un diiodophénol nouveau $C^6H^3I^2(OH)$ fusible à 150° , d'autre part à ce dernier phénol diiodé seul. En réalité, en variant comme l'on fait les auteurs les proportions des corps entrant en réaction, on obtient tantôt un mélange d'orthiodophénol $C^6H^4I(OH)_1$, du diiodophénol $C^6H^3I^2_{2,4}(OH)_1$ et du triiodophénol $C^6H^2I^3_{2,4,6}(OH)_1$, tantôt un mélange de ces deux derniers phénols iodés. On obtient aussi le phénol diiodé 1.2.4. et le phénol triiodé 1. 2. 4. 6 en faisant réagir l'iode sur le phénol en présence de chlorure mercurique et d'acétate de soude.

I.— Action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur le phénol.

Additionne-t-on en agitant une dissolution de 18 gr. 8 de phénol (2 mol.) dans de l'alcool, alternativement d'iode pulvérisé et d'oxyde de mercure, jusqu'à ce qu'on ait ajouté 50 gr. 8 d'iode (4 mol.) et 21 gr. 6 d'oxyde de mercure, la réaction est assez rapide et il y a décoloration de la liqueur. L'action terminée, on distille une grande partie de l'alcool, et on précipite le reste par addition d'eau. On lave à plusieurs reprises le précipité ainsi obtenu avec une solution d'iodure de potassium qui entraîne la plus grande partie du biiodure de mercure formé dans la réaction et on soumet le précipité ainsi purifié en partie à un courant de vapeur d'eau.

La moitié du produit (10 à 11 gr.) distille.

Le composé qui ne distille pas dans ces conditions est purifié par dissolution dans la potasse étendue et précipitation par l'acide chlorhydrique. Le précipité obtenu de la sorte est séché sur l'acide sulfurique (11 gr.), puis dissous dans le benzène bouillant qui, en refroidissant, abandonne de fines aiguilles, blanches, brillantes, fusibles à 157°, qui constituent d'après leurs propriétés le phénol triiodé $C^6H^2I^3_{2.4.6}(OH)_1$.

J'ai établi également cette identité en préparant l'éther acétique de ce triiodophénol $C^6H^2I^3(CO^2 - CH^3)$ qui possède les propriétés du même dérivé obtenu avec le phénol triiodé $C^6H^2I^3_{2.4.6}(OH)_1$.

La matière distillée est un mélange dont j'ai séparé les composants en soumettant sa solution dans l'alcool à des précipitations fractionnées par l'eau glacée. Le premier précipité séparé constitue presque exclusivement du biiodure de mercure qui distille avec les composés iodés ; les suivants forment une huile qui cristallise en partie (3 à 3 gr. 5).

L'huile qui ne cristallise pas est formé d'orthoiodophénol, car elle donne de l'orthoiodoanisole $C^6H^4I_2(OCCH^3)_1$, liquide lourd d'odeur aromatique, volatil avec la vapeur d'eau, que j'ai déjà obtenu avec l'orthoiodophénol.

J'ai établi autrement l'identité du composé iodé liquide avec l'orthoiodophénol en préparant son éther benzoïque ; cet éther sel est identique comme propriétés au même composé que j'ai préparé avec l'orthoiodophénol cristallisé et que j'ai fait connaître.

La partie du liquide huileux qui cristallise est du phénol diiodé $C^6H^3I^2_{2.4}(OH)_1$; en effet l'éther méthylique obtenu avec ce composé présente les propriétés de l'anisole diiodé $C^6H^3I^2_{2.4}(OCCH^3)_1$ fusible à 69° et décrit dans ce travail.

En opérant la réaction de HLASIWETZ et WESELSKY avec 18 gr. 8 de phénol (1 mol.) 43 gr. 2 d'oxyde de mercure (1 mol.) et 101 gr. 6 d'iode (4 mol.), on obtient un mélange de diophénol $C^6H^3I^2_{2.4}(OH)_1$, fusible à 71-72° volatil avec la vapeur d'eau (26 gr.), de phénol triiodé $C^6H^2I^3_{2.4.6}(OH)_1$ non entraîné à la vapeur d'eau (35 gr.), et fusible après purification à 157°.

II. — Action de l'iode sur le phénol en présence de bichlorure de mercure et d'acétate de sodium.

En faisant agir sur 1 mol. de phénol en solution dans l'alcool avec 1 mol. de bichlorure de mercure et 2 mol. d'acétate de sodium, 2 mol. d'iode, la réaction se manifeste presque immédiatement par la décoloration de la liqueur. On distille l'alcool, précipite le résidu par l'eau, lave le précipité avec une solution d'iodure de potassium qui enlève le biiodure de mercure formé, et on le traite par un courant de vapeur d'eau.

Un produit distille incolore, en fines aiguilles, fusibles à 71°; il constitue le phénol diiodé $C^6H^3I_{2.4}(OH)_4$.

La substance qui n'est pas entraînée est formée de triiodophénol.

Répète-t-on cette expérience en employant les réactifs dans les proportions nécessaires pour la formation de phénol triiodé, l'isomètre 1. 2. 4. 6 seul prend naissance et en quantité théorique.

III. — Paraïodoanisol.



J'ai préparé ce composé dans un but de comparaison. HLASIWETZ et WESELSKY indiquant que le paraïodophénol se forme dans leur réaction, j'ai recherché ce produit dans les iodophénols que j'ai purifiés ; aucun d'eux ne m'ayant donné par étherification le paraïodoanisol, le phénol iodé 1.4 ne se forme pas dans la réaction en question.

En additionnant une dissolution alcoolique de 10 gr. 8 d'anisol (1 mol.), de 21 gr. 6 d'oxyde de mercure (1 mol.) et de 50 gr. 8 d'iode en solution dans l'alcool (4 at.), la décoloration n'est devenue manifeste qu'après plusieurs jours ; j'ai achevé la réaction avec 16 gr. 2 d'oxyde de mercure. Le produit obtenu en précipitant par l'eau la liqueur alcoolique, a été lavé avec une solution d'iodure de potassium, puis distillé avec la vapeur

d'eau ; il distille incolore et possède une odeur anisée. Le rendement a été de 15 gr. 5. Il cristallise dans l'alcool en feuillets fusibles à 51° ; il est identique au paraïodanisol obtenu par REVERDIN.

En opérant la réaction avec 10 gr. 8 d'anisol (1 mol.), 32 gr. 4 d'oxyde de mercure (1 mol. 5), 76 gr. 2 d'iode (6 at.) et par addition finale de 32 gr. 4 d'oxyde, je n'ai encore obtenu que le paraïodanisol en proportion un peu plus grande, soit 17 gr.

Analyse. — Calculé pour C^7H^7OI : I = 54,27 ; trouvé : I : = 54,28 e 54,15.

DEUXIÈME PARTIE.

Iodonitranilines et leurs dérivés iodés.

Historique.

Un petit nombre de nitranilines iodées isomères avaient été déjà préparées.

Quoique l'action de l'iode sur l'orthonitraniline n'ait pas été étudiée, MICHAEL et NORTON (1) ont néanmoins obtenu en nitrant et en saponifiant du même coup le paraïodoacétanilide $C^6H^4I_4(NH-CO-CH^3)_4$, une nitraniline iodée $C^6H^3I_4(NO^2)(NH^2)_4$, fusible à 122° , dans laquelle la position du groupe NO^2 était à déterminer, mais qui semblait être une orthonitraniline iodée.

Ces auteurs (*loc. cit.*), en introduisant un excès de chlorure d'iode sous forme de vapeurs dans une solution chlorhydrique de métanitraniline $C^6H^4(NO^2)_3(NH^2)_4$, puis en étendant la liqueur avec de l'eau, obtinrent une diiodonitraniline $C^6H^2I_2(NO^2)(NH^2)_2$, fusible vers $145^\circ 5$, dont ils n'établirent pas la constitution. Dans cette réaction, ils ont observé la formation d'un deuxième composé iodé fondant entre 85° et 95° , qu'ils n'ont pas étudié davantage.

(1) MICHAEL et NORTON. — D. ch. Ges., 1878; t. 11, p. 109.

En effectuant cette réaction sur la paranitraniline $C^6H^4(NO^2)_4(NH^2)_4$, ces savants ont préparé la nitraniline monoiodée $C^6H^3I_2(NO^2)_4(NH^2)_4$ qui fond à $105^{\circ}5$, puis la nitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_4(NH^2)_4$, fusible à 243° - 244° . Pour obtenir ce dernier composé, ils dissolvent la paranitraniline dans le chloroforme à la place de l'acide chlorhydrique.

Plus récemment, WILLGERODT et ARNOLD (1) ont modifié le procédé de ces auteurs : au lieu de faire réagir le chlorure d'iode à l'état de vapeurs sur la paranitraniline en dissolution dans l'acide chlorhydrique ou le chloroforme, ils versent le chlorure d'iode en solution dans l'acide acétique dans la solution acétique de paranitraniline, achèvent la réaction en chauffant convenablement le mélange, puis précipitent les bases iodées formées par addition d'eau bouillante à ce mélange.

Des six nitrobenzènes diiodés, isomères prévus par la théorie l'isomère $C^6H^3I^2_{3.4}(NO^2)_4$, fusible à 112° et l'isomère $C^6H^3I^2_{3.5}(NO^2)_4$, fondant à 95 - 96° , ont été préparés, le premier par KÖRNER et WENDER (2) en nitrant le diiodobenzène $C^6H^4I^2_{4.2}$, le deuxième incomplètement purifié par WILLGERODT et ARNOLD (*loc. cit.*) en substituant par l'hydrogène, en passant par le composé diazoïque, le groupe NH^2 de la nitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_4(NH^2)_4$, citée plus haut.

Un seul nitrobenzène triiodé, l'isomère $C^6H^2I^3_{3.4.5}(NO^2)_4$, fusible à 105° a été obtenu par ces auteurs en remplaçant le groupe NH^2 de cette base iodée par un atome d'iode.

Les anilines diiodées connues étaient l'isomère $C^6H^3I^2_{2.4}(NH^2)_4$, fusible à 96° et l'isomère $C^6H^3I^2_{3.5}(NH^2)_4$ qui fond à 105° . La première de ces bases a été préparée par RUDOLPH (3) en traitant le complexe $C^6H^3NH - Hg - Cl$ par l'iode en solution dans l'alcool, puis par MICHAEL et NORTON (*loc. cit.*) dans l'action des vapeurs de chlorure d'iode sur l'aniline en solution dans l'acide acétique. WILLGERODT et ARNOLD ont préparé la deuxième base diiodée en réduisant le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.5}(NO^2)_4$.

Parmi les anilines triiodées l'isomère $C^6H^2I^3_{2.4.6}(NH^2)_4$ fusible à $185^{\circ}5$ et obtenue dans l'action du chlorure d'iode sur l'aniline

(1) WILLGERODT et ARNOLD. — D. ch. Ges., 1901 ; t. 34, p. 3344.

(2) KÖRNER et WENDER. — Gazzetta Chimica, 1887 ; t. 17, p. 492.

(3) RUDOLPH. — D. ch. Ges., 1878 ; t. 11, p. 78.

en solution chlorhydrique, a été étudié par STENHOUSE (1) par MICHAEL et NORTON (*loc. cit.*) et par HANTZSCH (2).

L'isomère $C^6H^2I^3_{3.4.5}(NH^2)_4$, fusible à 78° a été préparé par WILLGERODT et ARNOLD en réduisant le nitrobenzène triiodé mentionné plus haut.

Les trois triiodobenzènes prévus par la théorie ont été préparés ; l'isomère $C^6H^3I^3_{4.2.3}$, fusible à 86° , par WILLGERODT et ARNOLD, en substituant par l'hydrogène le groupe NH^2 de l'aniline triiodée $C^6H^2I^3_{3.4.5}(NH^2)_4$, l'isomère $C^6H^3I^3_{4.2.4}$ fondant à 77° par KÉKULÉ (3) en chauffant l'iodobenzène avec l'iode et l'acide iodique, puis par HANTZSCH (4) en décomposant par l'iodure de potassium une solution de chlorhydrate de diazobenzène $C^6H^3I^2_{2.4}(N=N-Cl)_4$. Quant à l'isomère $C^6H^3I^3_{4.3.5}$, fusible à $182^\circ-184^\circ$, il a été obtenu par C. LORING TACKSON et G. E. BEHR (5) en remplaçant par l'hydrogène le groupe aminé de la triiodoaniline $C^6H^2I^3_{2.4.6}(NH^2)_4$, puis par WILLGERODT et ARNOLD en substituant l'iode au groupe NH^2 de l'aniline diiodée $C^6H^3I^2_{3.5}(NH^2)_4$.

(1) STENHOUSE. — Liebig Ann., 1865 ; t. 134, p. 214.

(2) A. HANTZSCH. — D. ch. Ges., 1903 ; t. 36, p. 2070.

(3) KÉKULÉ. — Liebig Ann., 1866¹, t. 137, p. 165.

(4) A. HANTZSCH. — D. ch. Ges., t. 28, p. 684.

(5) L. LORING TACKSON et G. E. BEHR. — Am. chem. Journ. 1901 ; t. 26, p. 58.

CHAPITRE I.

Composés iodés ayant pour origine l'orthonitraniline.

Généralités.

J'ai fait réagir le chlorure d'iode sur l'orthonitraniline $C^6H^4(NO^2)_2(NH^2)_4$ d'après le procédé employé par WILLGERODT et ARNOLD pour fixer l'iode, à l'aide de ce réactif, sur la paranitraniline

L'action d'une molécule de chlorure d'iode sur une molécule d'orthonitraniline fournit une nitraniline monoiodée, tandis que si on emploie deux molécules de chlorure d'iode pour une molécule de base on obtient une orthonitraniline diiodée.

Ces nitranilines iodées m'ont servi de matières premières pour préparer d'autres dérivés iodés nouveaux.

Ce n'est qu'après de nombreuses recherches que j'ai établi de façon certaine la constitution de l'orthonitraniline monoiodée dans laquelle l'iode était, évidemment, dans l'une ou l'autre des positions para ou ortho par rapport au groupe NH^2 , puis qu'elle donne naissance au nitrobenzène iodé $C^6H^4I_3(NO^2)_4$ quand on décompose son dérivé diazoïque en présence d'alcool. Elle devait avoir l'une des deux formules $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$ et $C^6H^3I_6(NO^2)_2(NH^2)_4$.

Comme MICHAEL et NORTON, en nitrant et saponifiant du même coup, le paraiodoacétanilide $C^6H^4I_4(NH-CO-CH^3)_4$, ont obtenu (*loc. cit.*) comme unique produit une nitraniline iodée identique par ses propriétés à l'orthonitraniline iodée en question, j'ai considéré ces deux composés comme consti-

tuant la même substance et je lui ai attribué la formule $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$ où l'iode est en position para comme dans le paraïodoacétanilide et le groupe NO^2 en position ortho comme dans l'orthonitraniline.

En remplaçant le groupe NH^2 de cette nitraniline iodée par un atome d'iode, par l'intermédiaire de son composé diazoïque, j'ai obtenu un nitrobenzène diiodé, l'isomère $C^6H^3I^2_{3.6}(NO^2)_4$ que j'ai transformé par réduction en aniline diiodée $C^6H^3I^2_{3.6}(NH^2)_4$. Le sulfate diazoïque de cette base, décomposé en présence d'eau, m'a fourni le phénol diiodé correspondant $C^6H^3I^2_{3.6}(OH)_4$; la constitution de ces dérivés iodés découle naturellement de celle de la matière première, l'orthonitraniline iodée $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$.

Un travail de KÖRNER et CONTARDI (1), paru quatre années après la publication de ces résultats, m'a fait avoir des doutes sur l'exactitude des formules que j'ai, à la suite des considérations mentionnées plus haut, données à ces dérivés iodés.

Dans le but d'obtenir le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{2.3}(NO^2)_4$, ces auteurs font réagir l'iode, dans certaines conditions, sur l'acide orthonitrosulfanilique $C^6H^3(SO^3H)_4(NO^2)_2(NH^2)_4$. Ils séparent l'acide iodonitrosulfanilique $C^6H^2I_6(SO^3H)_4(NO^2)_2(NH^2)_4$, ainsi produit, à l'état de sel de baryum qu'ils chauffent à 120-130° avec de l'acide sulfurique à 60° B afin de lui enlever le groupe SO^3H et avoir de la sorte l'orthonitraniline iodée $C^6H^3I_6(NO^2)_2(NH^2)_4$. Le composé qu'ils obtenaient de cette façon semblait bien posséder cette constitution d'autant plus qu'il engendre, d'après les auteurs, par l'échange de son groupe NH^2 contre l'hydrogène, le nitrobenzène iodé $C^6H^4I_3(NO^2)^2_4$.

Il est vrai que les auteurs avaient obtenu avec cette orthonitraniline iodée produite par désulfonation qu'ils supposaient normale de l'acide iodé, la nitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_2(NH^2)_4$ provenant d'une réaction secondaire.

En remplaçant par un atome d'iode le groupe NH^2 de leur nitraniline monoiodée, ils obtiennent un nitrobenzène diiodé, qui est pour eux l'isomère $C^6H^3I^2_{2.3}(NO^2)_4$.

L'orthonitraniline monoiodée et le nitrobenzène diiodé possé-

(1) KÖRNER et CONTARDI. — Atti R. Accad. dei Lincei Roma, 1906 (5) t. 15, II, p. 577-579.

dant des propriétés très voisines de celles des isomères iodés que j'ai décrits, j'ai dû refaire le travail de KÖRNER et CONTARDI afin de montrer leur identité. Ce résultat acquis, il me restait à montrer que la constitution adoptée par ces auteurs était inexacte et que celle que j'ai donnée devait être conservée.

J'ai donc cherché de nouvelles preuves à l'appui de la constitution que j'ai attribuée à la nitraniline iodée $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$ et aux corps iodés qui en dérivent.

Une première preuve réside dans la transformation en diiodobenzène de l'aniline diiodée $C^6H^3I^2_{3.6}(NH^2)_4$, issue de la nitraniline iodée $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$. Il est évident que la substitution normale de l'hydrogène au groupe NH^2 de cette base conduirait au diiodobenzène $C^6H^4I^2_{4.4}$, alors que la base de formule $C^6H^3I^2_{2.3}(NH^2)_4$ qui aurait pour origine la nitraniline iodée de KÖRNER et CONTARDI $C^6H^3I_6(NO^2)_2(NH^2)_4$, fournirait par cette réaction le diiodobenzène $C^6H^4I^2_{4.2}$. L'expérience réalisée a été concluante, puisque j'ai obtenu l'isomère $C^6H^4I^2_{4.4}$, fusible à 129° , avec un rendement atteignant 30 0/0; dans cette réaction, j'ai aussi obtenu l'éther oxyde éthylique du diiodophénol $C^6H^3I^2(OC^2H^5)$, correspondant à l'aniline diiodée.

J'ai pensé aussi à transformer cette aniline diiodée $C^6H^3I^2_{3.6}(NH^2)_4$ en triiodobenzène $C^6H^3I^3$. Cette base doit fournir, si sa constitution est exacte, l'isomère $C^6H^3I^3_{4.2.4}$, tandis que si sa formule est $C^6H^3I^2_{2.3}(NH^2)_4$, elle donnerait naissance au triiodobenzène $C^6H^3I^3_{4.2.3}$.

KÖRNER et BELASIO (1) ont préparé le triiodobenzène $C^6H^3I^3_{4.2.4}$ avec une aniline diiodée $C^6H^3I^2(NH^2)$ obtenue par KÖRNER par réduction du nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.6}(NO^2)_4$, fusible à $109-110^\circ$. Je n'ai pas trouvé dans la littérature chimique ce dernier travail attribué à KÖRNER, et le nitrobenzène diiodé fusible à $109-110^\circ$, ainsi que l'aniline diiodée qui en dérive, fusible à 88° , sont des composés que j'ai décrits et dont la constitution découle de celle de l'orthonitraniline iodée $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$ qui est la matière première pour leur préparation.

Quoi qu'il en soit, le triiodobenzène $C^6H^3I^3_{4.2.4}$ qui a cette ori-

(1) KÖRNER et BELASIO. — Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5), t. 17 I, 679-90, 6/6 1908.

gine, possède les propriétés indiquées par ces auteurs ; il fond à 91°5.

Il restait à préparer le triiodobenzène $C^6H^3I^3_{1,2,4}$ en partant d'une aniline diiodée de constitution certaine. Je me suis adressé à l'isomère $C^6H^3I^2_{2,4}(NH^2)_4$; cette base m'a fourni le triiodobenzène $C^6H^3I^3_{1,2,4}$, en aiguilles prismatiques incolores, fusibles à 91°5, identique à celui préparé par KÖRNER et BELASIO, en partant de l'aniline $C^6H^3I^3_{3,6}(NH^2)_4$.

L'aniline diiodée, que j'ai décrite, fournissant par des réactions normales, soit le diiodobenzène $C^6H^4I^2_{1,4}$, soit le triiodobenzène $C^6H^3I^3_{1,2,4}$, constitue bien l'isomère $C^6H^3I^2_{3,6}(NH^2)_4$, le nitrobenzène diiodé d'où cette base dérive, reste l'isomère $C^6H^3I^2_{3,6}(NO^2)_4$, et enfin l'orthonitraniline monoiodée, l'isomère $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$, les deux composés de KÖRNER et CONTARDI, constituant les mêmes isomères.

Une confirmation indirecte de la constitution que j'ai attribuée à l'orthonitraniline iodée $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$, où l'iode est entré en position para par rapport au groupe NH^2 , ressort d'un important travail de MARY BOYLE (1), sur les acides iodobenzènes monosulfoniques. Cet auteur a montré que dans le cas de l'action du chlorure d'iode sur l'acide aniline orthosulfonique $C^6H^4(SO^3H)_2(NH^2)_4$, composé de même nature que l'orthonitraniline, l'iode entre seulement dans la position para pour fournir l'acide iodoaniline orthosulfonique $C^6H^3I_4(SO^3H)_2(NH^2)_4$.

Pour expliquer la formation anormale des composés iodés de KÖRNER et CONTARDI, on peut admettre qu'une portion de l'acide iodonitrosulfanilique $C^6H^2I_6(SO^3H)_4(NO^2)_2(NH^2)_4$, échange sous l'influence de l'acide sulfurique son groupe SO^3H et son atome d'iode contre deux atomes d'hydrogène et fournit de l'orthonitraniline ; l'iode ainsi libéré, vraisemblablement sous forme d'acide hypoiodeux, se fixe pour une partie en position para dans ce dernier composé pour donner l'orthonitraniline iodée $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$ et pour une autre partie en para également à la place du groupe sulfo éliminé par désulfonation normale d'une deuxième portion de la matière première pour fournir l'orthonitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{4,6}(NO^2)_2(NH^2)_4$, de sorte que l'orthonitraniline iodée $C^6H^3I_6(NO^2)_2(NH^2)_4$ qui serait le produit

(1) MARY BOYLE.— Journ. Chem. Society, London, 1909 ; t. 95, p. 1688.

de désulfonation normale que les auteurs cherchaient à obtenir, n'a qu'une existence éphémère.

J'ai, en même temps, repris l'étude de la nitration du para-iodoacétanilide $C^6H^4(NHCO-CH^3)$, en m'efforçant de retrouver les conditions d'expérience indiquées très sommairement par MICHAEL et NORTON.

L'iodoacétanilide a été préparé en versant une solution acétique de chlorure d'iode (1 mol.) dans une dissolution d'acétanilide (1 mol.) dans l'acide acétique et en décomposant par l'eau la combinaison chloro-iodé formé.

REVERDIN (*loc. cit.*) a signalé le fait que, dans la nitration du para-iodoanisole, il se forme comme produit principal l'ortho-iodoparanitroanisole par suite de la migration de l'atome d'iode de la position para qu'il occupait primitivement dans la molécule à la position ortho, ce qui permettait au groupe NO^2 d'entrer en position para. Il a constaté dans la nitration du para-iodophénéthol le même phénomène de migration de l'atome d'iode que dans la nitration du para-iodoanisole.

Dans le but de voir si le para-iodoacétanilide présente aussi ce cas curieux de migration de l'iode, cet auteur a été amené à étudier la nitration de ce composé iodé (1).

Il avoue, sans autres résultats, qu'il n'est pas parvenu, ignorant pour quelle cause, à obtenir la nitraniline iodée, fusible à 122° , décrite par MICHAEL et NORTON.

De mon côté, je n'ai pas obtenu la nitraniline monoiodée de ces auteurs, mais son dérivé acétylé accompagné, soit du para-nitroacétanilide seul, soit de ce dernier composé avec l'acétanilide diiodé $C^6H^3I^2_{2,4}(NHCOCH^3)_4$ et un corps ayant la formule d'un nitroacétanilide iodé.

La saponification de l'iodoacétanilide n'a lieu, ce qui n'est pas surprenant, que lorsqu'on emploie de l'acide azotique de densité 1,42 mais alors il ne semble pas y avoir en même temps nitration du composé iodé.

La nitration n'a été obtenue qu'en employant un acide plus concentré et, dans ce cas, la saponification n'a pas lieu.

En outre, l'acide concentré décompose une partie de l'acétanilide iodé avec mise en liberté d'iode qui, sauf dans le cas

(1) REVERDIN.— *Bull. Soc. Chim.*, t. 19, p. 143.

de l'emploi de l'acide de densité 1.52, réagit vraisemblablement à l'état d'acide hypoiodéux, dans le milieu même de l'expérience, sur l'acétanilide iodé non attaqué pour donner un corps plus riche en iode, l'acétanilide diiodé.

Pour que l'iode ainsi libéré d'une partie du produit se fixe sur une autre partie non attaquée, il semble nécessaire que le milieu renferme un peu d'eau; dans le cas où le milieu est anhydre, il y a substitution du groupe NO^2 à l'iode sans fixation de ce dernier, puis nitration normale du produit.

Comme le nitroiodoacétanilide issu du paraiodoacétanilide est identique au dérivé acétylé de l'orthonitraniline iodée dont j'ai établi, dans ces préliminaires, la constitution $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_4(\text{NO}^2)_2(\text{NH}^2)_1$, il s'ensuit que, dans la nitration du paraiodoacétanilide, l'atome d'iode n'a pas émigré de sa position para dans la deuxième position ortho restée libre pour fournir le dérivé acétylé de la nitraniline iodée $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_6(\text{NO}^2)_2(\text{NH}^2)_1$. Il n'y a pas, non plus, migration de l'iode au sens de REVERDIN, c'est-à-dire départ de l'iode de sa position para en position ortho et entrée du groupe NO^2 à la place 4. avec formation du dérivé acétylé de la paranitraniline iodée $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_2(\text{NO}^2)_4(\text{NH}^2)_1$.

L'orthonitraniline diiodée obtenue comme je l'ai indiquée, est l'isomère nouveau $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}_{4.6}(\text{NO}^2)_2(\text{NH}^2)_1$, car je l'ai transformé, par substitution de l'hydrogène au groupe NH^2 , au moyen de son dérivé diazoïque, en un nitrobenzène diiodé que j'ai obtenu à l'état pur, par une substitution analogue, avec la paranitraniline diiodée $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}_{2.6}(\text{NO}^2)_4(\text{NH}^2)_1$, préparée par WILLGERODT et ARNOLD et avant eux par MICHAEL et NORTON.

J'ai réduit ce nitrobenzène diiodé et obtenu ainsi l'aniline diiodée $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_{3.5}(\text{NH}^2)_1$ que j'ai diazotée et dont le dérivé diazoïque, chauffé en présence d'eau, m'a fourni le phénol diiodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_{3.5}(\text{OH})_1$.

L'orthonitraniline diiodée m'a servi à préparer aussi une série de composés triiodés nouveaux. Le sulfate diazoïque de cette nitraniline diiodée a été décomposé, avec l'iodure de potassium et changé en un nitrobenzène triiodé, l'isomère $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}_{3.5.6}(\text{NO}^2)_1$ que j'ai transformé par réduction en aniline triiodée $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}_{3.5.6}(\text{NH}^2)_1$. Cette base a été diazotée et le diazo chauffé en présence d'eau, m'a fourni le phénol triiodé $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}_{3.5.6}(\text{OH})_1$.

1. — Orthonitraniline monoiodée.



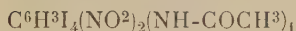
1. — On l'obtient en ajoutant peu à peu, en agitant, à une dissolution de 20 gr. d'orthonitraniline (1 mol.) dans 80 gr. d'acide acétique une solution de 23 gr. 55 de chlorure d'iode (1 mol.) dans 30 gr. d'acide acétique (1). La réaction qui commence à froid, est achevée en portant la liqueur vers 80° pendant 1 ou 2 heures ; il y a dégagement d'acide chlorhydrique et dépôt d'un précipité cristallin. On verse le mélange dans 2 litres d'eau bouillante et on entraîne avec la vapeur d'eau une partie de l'acide acétique, un peu d'iode et de l'orthonitraniline qui n'ont pas réagi. La solution abandonne en refroidissant de longues aiguilles rouge orangé au dessus d'une masse cristalline plus colorée.

On reprend le produit total par l'alcool chaud qui dépose à froid des aiguilles prismatiques, rouge orangé, solubles dans les solvants organiques, fusibles à 123°. Rendement 35 à 36 gr.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^2\text{N}^2\text{I}$, $\text{I} = 48,10$; trouvé : $\text{I} = 48,50$ et $48,84$.

(1) Le protochlorure d'iode dont j'ai eu besoin dans ces recherches a été préparé en faisant réagir, en proportions équimoléculaires, le chlore et l'iode. Dans un ballon, contenant 32 gr. 30 de permanganate de potassium, on introduit peu à peu à l'aide d'un tube à brome 210 cc. d'acide chlorhydrique ordinaire. Ces quantités de réactifs produisent 35 gr. 5 de chlore qui se rend dans un laveur à acide sulfurique, puis à l'aide d'un large tube à dégagement dans 127 gr. d'iode, pulvérisé et séché, placé dans un flacon à large ouverture et taré. Au début de l'opération, on remue constamment à l'aide du tube à dégagement l'iode qui de cette façon absorbe le chlore en se liquéfiant peu à peu. Quand la masse qui s'échauffe un peu est devenue fluide, l'arrivée du gaz produit l'agitation nécessaire pour une absorption convenable du chlore. La réaction terminée, on distille le chlorure d'iode ainsi obtenu ; il distille presque entièrement à 100-105° en un liquide brun foncé qui reste parfois en surfusion, mais qui le plus souvent cristallise en aiguilles ou en prismes volumineux rouge rubis.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ.

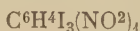


On le prépare en chauffant vers 130°, pendant une heure, une solution de 1 p. de nitraniline iodée dans 2 p. d'acide acétique qu'on a additionnée de la quantité calculée d'anhydride acétique. La réaction terminée, on étend d'eau la liqueur et on dissout le précipité obtenu dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole. Par évaporation lente de cette solution, on obtient le dérivé acétylé en très longues aiguilles, jaunes d'or, fusibles à 112°.

Il est très soluble dans le chloroforme, l'acétone, l'éther, le benzène, moins dans l'alcool et surtout l'éther de pétrole.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^3\text{N}^2\text{I}$: I = 41,50, N = 9,15 ; trouvé : I = 41,78 et 41,46, N = 8,99.

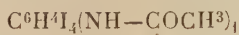
NITROBENZÈNE IODÉ.



Pour transformer l'orthonitraniline iodée $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_4(\text{NO}^2)_2(\text{NH}^2)_1$ en nitrobenzène iodé $\text{C}^6\text{H}^4\text{I}_3(\text{NO}^2)_1$ on dissout à chaud 10 gr. de cette base dans 150 gr. d'alcool. On ajoute peu à peu à la solution refroidie 10 à 12 gr. d'acide sulfurique, puis lentement, vers 10°, 15 gr. de nitrite d'amyle ; après l'addition des deux tiers du nitrite, on obtient un précipité jaune du sulfate du diazoïque. Après avoir abandonné le mélange au repos pendant 24 heures, on porte lentement à la température de l'ébullition ; avant d'atteindre cette température, de l'azote se dégage et le précipité entre en solution. La réaction terminée, on distille l'alcool et on entraîne le produit huileux formé par un courant de vapeur d'eau. On sépare par décantation l'huile incolore qui a distillé et on la dissout dans l'alcool à 80°. La solution alcoolique étendue peu à peu avec de l'eau abandonne une huile qui cristallise en paillettes blanches, brillantes, fusibles à 36-37°, présentant les propriétés du métaiodonitrobenzène que j'ai préparé en décomposant par l'iodure de potassium le sul-

fate diazoïque de la métanitriline. Le rendement est de 7 à 8 gr.

2. — Paraiodoacétanilide.



Verse-t-on en plusieurs fois et en agitant dans une solution refroidie à 15° de 27 gr. d'acétanilide (1 mol.) dans 120 gr. d'acide acétique une dissolution de 32 gr. 5 de chlorure d'iode (1 mol.) dans 30 gr. d'acide acétique, la liqueur se décolore en s'échauffant notablement.

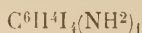
Après un repos d'un quart d'heure environ, elle dépose un produit jaune, cristallin, renfermant du chlore et de l'iode, assez instable, et dont je n'ai pas terminé l'étude.

Pour obtenir le paraiodoacétanilide, on verse le mélange qui est resté en repos 24 heures, dans 2 litres d'eau. On sépare le précipité blanc grisâtre obtenu des eaux-mères qui sont colorées par un peu d'iode, on le lave avec de l'eau renfermant quelques gouttes de bisulfite de soude et on le sèche. Il pèse 47 gr. et il est formé presque totalement d'acétanilide iodé.

On le purifie en le dissolvant à chaud dans le chloroforme qui à froid l'abandonne en cristaux volumineux, incolores, très réfringents, fusibles à 185°5. Cet amide iodé est peu soluble à froid dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, le benzène, qui le dissolvent mieux à chaud.

Analyse.— Dosage d'iode. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4\text{ONI}$: I = 48,65 ; trouvé : I = 48,82 et 48,85.

ANILINE IODÉE.



Cette base a été obtenue en saponifiant l'iodoacétanilide. On chauffe ce composé en tube scellé, vers 100°, pendant 4 heures, avec 6 parties d'acide chlorhydrique. On neutralise la liqueur avec l'ammoniaque, et on traite le précipité par la vapeur d'eau qui entraîne l'aniline iodée qu'on purifie de nouveau en la dis-

solvant dans l'éther de pétrole bouillant. A froid, cette base cristallise en longues aiguilles, incolores, soyeuses, fusibles à 63°.

J'ai aussi préparé, dans un but de comparaison, ce composé en diazotant la paranitraniline, décomposant le diazoïque par l'iodure de potassium et réduisant le nitrobenzène iodé $C^6H^4I_4(NO^2)_4$ ainsi obtenu.

La réduction de ce dernier composé a lieu sans départ d'iode dans les conditions suivantes : on ajoute d'un seul coup 30 gr. de protochlorure d'étain en solution dans 30 gr. d'acide chlorhydrique à une dissolution refroidie de 10 gr. du nitrobenzène iodé dans 150 gr. d'alcool. La réaction terminée après quelques minutes, on distille l'alcool, on refroidit le résidu et on le décompose par addition de lessive de soude diluée employée en excès. L'iodoaniline ainsi séparée est purifiée par distillation à la vapeur d'eau.

Les bases iodées des deux origines étant identiques, il en résulte que l'acétanilide iodé est bien isomère $C^6H^4I_4(NH-COCH^3)_4$.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour C^6H^6NI , $I = 57,99$; trouvé : $I = 57,76$.

3. — Action de l'acide azotique sur le Paraiodoacétanilide.

Nitroacétanilide $C^6H^4(NO^2)_4(NHCOCH^3)_4$, *Nitroiodoacétanilide* $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NHCOCH^3)_4$ et *Diiodoacétanilide* $C^6H^3I^{12}_{2,4}(NH-COCH^3)_4$.

1. — On dissout au B.-M. 15 gr. d'acétanilide iodé dans 150 gr. d'acide acétique cristallisable. On ajoute à la dissolution refroidie 125 gr. d'acide azotique de densité 1,42 et on porte très lentement la liqueur à la température de 80° que l'on maintient deux heures environ. Après refroidissement, on verse la solution dans de l'eau glacée. Le précipité obtenu ainsi est dissous dans l'alcool et la solution est maintenue à l'ébullition avec du noir animal. La liqueur filtrée abandonne en refroidissant un produit blanc (4 à 5 gr.) qui est l'acétanilide iodé, non attaqué.

Les eaux-mères ayant fourni le précipité sont neutralisées avec du carbonate de potassium ; elles donnent un nouveau précipité (5 gr. environ) qui est traité par un courant de vapeur d'eau. Le produit entraîné cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles incolores, fusibles à 63°. Je l'étudierai dans ce qui va suivre.

Dans une autre expérience, on verse peu à peu et en agitant un mélange refroidi de 65 gr. d'acide azotique ($D = 1,50$) et de 65 gr. d'acide acétique dans une dissolution de 20 gr. d'acétanilide iodé dans 200 gr. d'acide acétique. On porte lentement la solution à la température de 50° que l'on maintient pendant deux heures et on abandonne au repos 24 heures ; on maintient ensuite le mélange 4 heures durant à 60-70°. Pendant ces opérations, de l'iode est mis en liberté et la liqueur se colore. Après refroidissement, on coule le mélange sur de la glace et on enlève l'iode libre en ajoutant un peu de bisulfite de soude. Le précipité jaune obtenu (15 à 16 gr.) est un mélange de plusieurs composés. Pour les séparer, on traite ce mélange avec du benzène bouillant qui dissout une partie du produit ; après refroidissement, on sépare par filtration le produit insoluble de la solution benzénique.

On dissout à chaud dans l'alcool absolu ce produit insoluble dans le benzène et on maintient la solution à l'ébullition avec du noir animal. La solution filtrée bouillante abandonne par refroidissement un composé exempt d'iode, en aiguilles blanches, fondant à 214° puis un dérivé iodé, en prismes, fusibles à 167°.

La solution benzénique, maintenue à l'ébullition avec du noir puis filtrée chaude, dépose en refroidissant un dérivé iodé formé d'aiguilles blanches qui, après de nouvelles cristallisations dans l'alcool, fondent à 171°. Cette solution benzénique concentrée par distillation fournit un second composé iodé, en aiguilles jaunes, fusibles après purification à 112°.

Dans cette expérience, j'ai obtenu quatre composés purs, dont trois en proportions à peu près égales ; le dérivé fusible à 167° se forme en faible quantité. Je ferai leur étude dans ce qui suit.

Si on répète cette expérience en employant de l'acide azoti-

que de densité 1,52, on obtient seulement deux produits, celui fondant à 214° (6 gr.) et celui qui fond à 112° (6 gr.).

2. — Etude du dérivé fusible à 63°. — Il est assez soluble dans les dissolvants organiques, l'éther de pétrole excepté ; c'est l'aniline moniodée $C^6H^4I_4(NH^2)_4$.

Analyse. — Calculé pour C^6H^6IN : I = 57,99 ; trouvé : I = 57,88.

3. — Etude du dérivé fusible à 214°. — Il est assez soluble à chaud dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, l'éther, peu dans le benzène et l'éther de pétrole. Il a la composition d'un dérivé monoacétylé d'une nitraniline.

Analyse. — Calculé pour $C^8H^8O^3N^2$: N = 15,55 ; trouvé : N = 15,55 et 15,39.

Pour établir sa constitution, je l'ai saponifié. Dans ce but, on maintient, en tube scellé, trois heures à 110°, 2 gr. du produit avec 25 gr. d'acide chlorhydrique; au bout de peu de temps, le composé entre en solution. On neutralise par l'ammoniaque la solution refroidie et étendue d'eau ; on obtient ainsi un précipité jaune (1 gr. 50). On le dissout dans du benzène bouillant d'où il cristallise en aiguilles jaune verdâtre, fondant à 147°, point de fusion de la paranitraniline. Le composé fusible à 214° est donc le dérivé acétylé de la paranitraniline.

4. — Etude du composé fusible à 171°. — Soluble à chaud dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, moins dans le benzène, il cristallise en aiguilles. Il possède la composition d'un acétanilide diiodé.

Analyse. — Calculé pour $C^8H^7ONI^2$: I = 65,63, N = 3,61 ; trouvé : I = 65,56 et 64,93 ; N = 3,59 et 3,44.

J'ai cherché à saponifier cet amide afin d'établir sa constitution. On chauffe 6 heures à 110°, en tube scellé, 2 gr. de ce composé avec 25 gr. d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une solution qui est colorée par un peu d'iode mis en liberté. On neutralise la liqueur par l'ammoniaque et on traite le précipité obtenu par un courant de vapeur d'eau. On fait cristalliser la portion qui a distillé dans un mélange de chloroforme et

d'éther de pétrole et on l'obtient en aiguilles, fusibles à 96°, ayant les caractères de l'aniline diiodée $C^6H^3I_{2.4}(NH^2)_4$ décrite dans un autre chapitre. La partie importante qui n'a pas été entraînée est formée de l'acétanilide diiodé non saponifié.

J'ai comparé, en outre, cet acétanilide diodé au dérivé acétylé que j'ai préparé en chauffant 0 gr. 75 d'anilide diiodée $C^6H^3I_{2.4}(NH^2)_4$ avec 1 gr. 50 d'anhydride acétique. Les produits des deux origines sont identiques. Le composé fusible à 171° constitue donc l'isomère $C^6H^3I_{2.4}(NH-COCH^3)_4$.

5. — Dérivé fondant à 112°. — Très soluble dans le chloroforme, l'acétone, l'éther, le benzène, moins dans l'alcool et surtout l'éther de pétrole. Il cristallise en aiguilles jaune d'or. Il possède la composition d'un dérivé acétylé d'une nitraniline iodée.

Analyse. — Calculé pour $C^8H^7O^3IN^2$: I = 41,50 ; trouvé : I = 41,50.

Pour saponifier ce composé, on chauffe 2 heures à 100°, en tube scellé, 2 gr. de cet amide avec 25 gr. d'acide chlorhydrique. Par refroidissement, la solution dépose des aiguilles jaunes. On neutralise le mélange par l'ammoniaque et on dissout à chaud le précipité total dans l'alcool absolu. La solution filtrée chaude abandonne, à froid, un corps en aiguilles, rouge orangé, fondant à 123° et ayant les caractères de l'orthonitraniline iodée $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$ déjà étudiée.

Le corps fondant à 112° est donc le dérivé acétylé $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH-COCH^3)_4$.

6. — Composé fusible à 167°. — Soluble à chaud dans l'alcool moins dans le benzène, il cristallise en prismes. Je n'ai pas eu suffisamment de ce corps pour en établir la constitution ; d'après sa composition, il semble être le dérivé acétylé d'une nitraniline iodée.

Analyse. — Calculé pour $C^8H^7O^3IN^2$: I = 41,50 ; trouvé : I = 41,82 et 41,98.

4. — Dérivés iodés de l'acide orthonitrosulfanilique.

1. — Préparation du sel de potassium et du sel de baryum de l'acide orthonitrosulfanilique $C^6H^3(SO^3H)_4(NO^2)_2(NH^2)_1$.

KÖRNER et CONTARDI (*loc. cit.*) n'indiquant pas le procédé par lequel ils ont préparé ces sels, j'ai employé la méthode décrite par NIETZKI et ZD. LERCH (1) qui consiste à sulfoner et à nitrer l'acétanilide dans la même opération. On retire le produit à l'état de sel de calcium qui, en solution, est transformé par addition de carbonate de potassium en sel alcalin, cristallisé en lamelles jaune orangé, brillantes. Le rendement est peu satisfaisant, puisqu'en partant de 27 gr. d'acétanilide, je n'ai obtenu que 18 à 20 gr. du sel de potassium.

Dosage du potassium. — Calculé pour $C^6H^5O^5N^2SK$: K % = 15,23. Trouvé avec le produit séché à 100° : K % = 15,3 et 15.

Calculé pour $C^6H^5O^5N^2SK + 1\frac{1}{2} H^2O$: K % = 13,78. Trouvé avec le produit séché sur l'acide sulfurique : K % = 13,72 et 14,08

Je me suis assuré, comme les auteurs, que la désulfonation du sel de potassium effectuée en chauffant en tube scellé, à 170-180°, pendant 1 heure, le sel alcalin avec 10 fois son poids d'acide chlorhydrique fournit l'orthonitraniline ; cette réaction indique que le groupe NO^2 est entré dans la position ortho par rapport au groupe NH^2 .

J'ai également utilisé, pour préparer l'acide orthonitrosulfanilique, la méthode indiquée par HOLLEMAN (2), qui consiste à sulfoner directement l'orthonitraniline. J'ai obtenu ainsi 35 gr. du sel de baryum de l'acide en question, en partant de 30 gr. d'orthonitraniline. Ce sel est en cristaux jaune foncé, agglomérés, durs ou en fines aiguilles jaunes.

Dosage du baryum. — Calculé pour $[C^6H^3(SO^3)(NO^2)(NH^2)]^2 Ba + 2H^2O$: Ba % = 22,57 ; trouvé : Ba % = 22,37 et 22,48.

(1) NIETZKI et ZD. LERCH. — D. ch. Ges., t. 21, p. 3220, année 1888.

(2) HOLLEMAN. — *Rec. Tr. ch.* P. B, t. 27, p. 153, 1908.

2. — *Préparation du sel de baryum de l'acide idonitrosulfanilique.* — Pour transformer l'orthonitrosulfanilate de baryum en composé iodé, j'ai suivi la méthode de KÖRNER et CONTARDI (*loc. cit.*); en partant de 20 gr. de sel de baryum, j'ai obtenu 18 gr. d'orthonitrosulfanilate de baryum iodé en paillettes brillantes, jaune orangé.

Dosage du baryum : calculé pour $[C^6H^2I(SO^3)(NO^2)(NH^2)]^2 Ba + 2H^2O$: Ba $\% = 15,94$. Trouvé : Ba $\% = 15,51, 15,67$.

Calculé pour $[C^6H^2I(SO^3)(NO^2)(NH^2)]^2 Ba$: Ba $\% = 16,64$. Trouvé avec produit séché à 105° : Ba = 16,45, 16,88 et 17,05.

Il est évident que le procédé de KÖRNER et CONTARDI conduit à la production du dérivé monoiodé, le composé diiodé renfermant 12 gr. 74 de baryum.

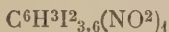
3. — *Désulfonation de l'orthonitroiodosulfanilate de barium.*
Formation des nitranilines iodées.



On chauffe à $125-130^\circ$, trois heures durant, un mélange de 12 gr. 50 de sel de baryum de l'acide idonitrosulfanilique et de 125 gr. d'acide sulfurique à $60^\circ B$, en ayant soin d'agiter constamment la liqueur à l'aide d'une turbine. Au cours de la réaction, un peu d'iode est mis en liberté. On coule le mélange refroidi sur de la glace, on décolore avec quelques gouttes de bisulfite de soude et le précipité ainsi obtenu est traité par l'alcool bouillant. La solution filtrée pour séparer le sulfate de baryum est maintenue à l'ébullition avec un peu de noir animal. La liqueur filtrée chaude abandonne par refroidissement une nitraniline diiodée (1 gr. 50) qui, purifiée par cristallisation dans l'acétone, est en aiguilles fines, fusibles à 154° , présentant les propriétés de l'isomère $C^6H^2I_{4,6}(NO^2)_2(NH^2)_1$. La solution alcoolique concentrée par distillation d'une partie de l'alcool fournit un second composé (3 gr. 50) qui a été obtenu, après plusieurs cristallisations, en aiguilles, rouge orangé, fondant à 123° ; il constitue la nitraniline moniodée $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_1$. Son dérivé acétylé est identique à celui de la nitraniline iodée 1.2.4 que j'ai étudiée.

Analyse. — Calculé pour $C^6H^5O^2IN^2$: $I \text{ } 0/0 = 48,10$; trouvé : $I = 48,04$ et $48,50$.

II. — Nitrobenzène diiodé.



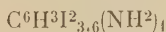
On dissout 26 gr. 4 de nitraniline iodée $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_1$ dans un mélange contenant 70 cc. d'acide acétique, 70 cc. d'acide sulfurique et 75 cc. d'eau. La solution refroidie à 0° est additionnée peu à peu d'une solution de 7 gr. de nitrite de sodium dans 30 cc. d'eau glacée ; on a soin d'agiter avec une turbine la liqueur pendant cette addition. L'addition terminée après une heure environ, on y ajoute, en refroidissant et en continuant l'agitation, une solution de 16 gr. 6 d'iodure de potassium dans 30 cc. d'eau ; de l'azote se dégage et il se dépose un produit cristallin jaune brun. On porte lentement le mélange vers 60° , afin d'achever la réaction. Le précipité total obtenu après refroidissement et dilution du liquide est traité par quelques gouttes de bisulfite de soude, recueilli, puis séché ; il pèse de 36 à 37 gr. Pour le purifier, on le dissout dans l'alcool chaud et on fait bouillir une heure la solution avec du noir animal.

La dissolution filtrée chaude abandonne 30 gr. du nitrobenzène iodé, en fines aiguilles jaunes, fusibles à $109-110^\circ$.

Ce nouvel isomère est peu soluble dans l'eau ; il est plus soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène. Le nitrobenzène diiodé 1.2.3 fusible à $110^\circ 2$, décrit par KÖRNER et CONTARDI, est, comme je l'ai indiqué, l'isomère $C^6H^3I^2_{3.6}(NO^2)_4$.

Analyse. — Calculé pour $C^6H^3O^2NI^2$: $I = 67.73$; trouvé : $I = 66,75$ et 67.25 .

Aniline diiodée.

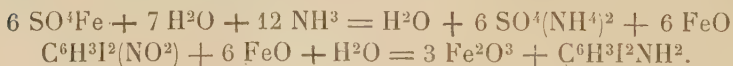


1. — Pour réduire le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.6}(NO^2)_4$ et le transformer en aniline diiodé $C^6H^3I^2_{3.6}(NH^2)_4$, j'ai employé deux méthodes.

La première méthode consiste à ajouter par petites portions et en agitant 15 gr. de nitrobenzène finement pulvérisé dans une

solution de 27 gr. 5 de protochlorure d'étain dans 50 cc. d'acide chlorhydrique ; on active la réaction commencée à froid en portant le mélange vers 50° pendant 2 heures. La réduction est terminée quand on n'aperçoit plus du nitrobenzène iodé jaune non réduit. On introduit alors le mélange contenant le sel double de chlorure d'étain et de chlorhydrate de la base dans un excès de lessive de soude étendue, on agite vigoureusement pour dissoudre l'hydrate d'oxyde d'étain précipité. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau et on le sèche entre deux feuilles de papier à filtrer ; il est formé de l'aniline iodée et d'un peu d'oxyde d'étain. On le traite par l'alcool bouillant, et la solution concentrée par distillation d'une partie de l'alcool est maintenue une ou deux heures à l'ébullition avec du noir animal, puis filtrée ; elle abandonne par refroidissement la base iodée en aiguilles blanches.

Un deuxième procédé de réduction du nitrobenzène diiodé consiste à employer l'oxyde ferreux. Une solution de 16 à 17 gr. de sulfate ferreux dans 100 cc. d'eau est additionnée du nitrobenzène diiodé pulvérisé (11 gr. 25), puis d'un excès d'ammoniaque, et le mélange est maintenu 2 heures au B.-M. en agitant de temps en temps. On ajoute alors au mélange 17 gr. de sulfate ferreux et 10 cc. d'ammoniaque, et on maintient de nouveau la liqueur au B.-M. pendant 2 heures. On renouvelle plusieurs fois ce traitement, de façon à produire un grand excès du corps réducteur. Les équations qui rendent compte de cette réaction sont les suivantes :



Au cours de la réduction, des aiguilles incolores constituées par la base qui se sublime un peu, apparaissent à la naissance du réfrigérant à reflux relié au ballon où on fait la réaction. Après refroidissement, on recueille sur un filtre le mélange d'oxyde ferrique et de la base mélangée du dérivé nitré qui a échappé à la réaction ; on le sèche, puis on l'épuise avec de l'éther. La solution éthérée filtrée et saturée d'acide chlorhydrique sec laisse déposer le chlorhydrate de l'aniline diiodée. Ce sel, séparé de la liqueur éthérée, est décomposé par l'ammonia-

que au B -M. ; la base, ainsi mise en liberté, est dissoute dans l'éther et le résidu de la distillation de ce solvant purifié par cristallisation dans l'alcool.

Elle constitue des aiguilles blanches, qui fondent à 88-89° ; son odeur rappelle celle de la naphthaline. Elle distille avec la vapeur d'eau, elle est soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, l'acide acétique, le benzène.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^5NI^2$: I = 73,62 ; trouvé : I = 73,66 et 73,46.

2. — *Formation du diiodobenzène $C^6H^4I^2_{4.4}$ et du phénéthol diodé $C^6H^3I^2_{3.6}(OC^2H^5)_1$ à partir de l'aniline diiodée $C^6H^3I^2_{3.6}(NH^2)_1$.* — On dissout à froid 5 gr. de cette base iodée dans 75 gr. d'alcool absolu, puis on ajoute peu à peu à cette dissolution 2 gr. d'acide sulfurique ; cette addition ne détermine pas de précipité. On additionne la liqueur refroidie de 3 gr. de nitrite d'amyle qui produit bientôt un précipité jaune pâle de sulfate du diazoïque. Après un repos de 24 heures, on chauffe progressivement le mélange à l'ébullition ; le dégagement d'azote, qui commence à 50°, est très abondant vers 60-65°. La réaction est terminée quand la solution est complète ; on distille alors l'alcool et on étend le résidu avec de l'eau. On dissout dans l'alcool le produit huileux ainsi formé et on maintient la dissolution à l'ébullition avec du noir animal. La liqueur filtrée bouillante abandonne, à froid, 1 gr. environ d'un composé en paillettes incolores, d'odeur aromatique, fusibles à 129° et présentant les caractères du diiodobenzène $C^6H^4I^2_{4.4}$ que j'ai préparé aussi, dans un but de comparaison, avec la paranitraniline.

En concentrant les eaux-mères par distillation d'une partie de l'alcool, on obtient 2 gr. d'un composé iodé qui, après une nouvelle cristallisation dans l'alcool méthylique, se présente en prismes aplatis, incolores, fondant à 46°.

Analyse. — Calculé pour $C^6H^5OI^2$: I = 67,91 ; trouvé : I = 67,71 et 68,03.

Il constitue, d'après sa composition et aussi la réaction où il a pris naissance, l'éther oxyde éthylique du diiodophénol $C^6H^3I^2_{3.6}(OC^2H^5)_1$.

Ce composé est très soluble dans l'alcool fort, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, le benzène, moins dans l'alcool méthylique et l'éther de pétrole.

Dans l'espoir d'augmenter la quantité de diiodobenzène produit, j'ai répété cette réaction en décomposant le diazo en présence d'alcool absolu non plus à la pression ordinaire, mais dans une première expérience à une pression supérieure d'environ 35 à 40 cm. de mercure, puis dans une autre expérience à une pression réduite. Dans le deuxième cas, j'ai obtenu presque exclusivement l'éther oxyde éthylique.

3. — *Transformation de l'aniline diiodée* $C^6H^3I^2_{3.6}(NH^2)_1$ *en triiodobenzène* $C^6H^3I^3_{4.2.4}$. — On additionne une solution de 5 gr. de base iodée dans 100 cc. d'éther pur de 3 gr. de nitrite d'amyle, puis, peu à peu, de 2 gr. d'acide sulfurique ; le sulfate du diazo jaune pâle précipite bientôt et on abandonne au repos le mélange pendant 24 heures. On sépare le composé diazoïque, on le lave à l'éther et on le dissout dans l'eau glacée. On ajoute peu à peu à la liqueur une dissolution de 2 gr. 45 d'iode de potassium dans 15 cc. d'eau ; et on termine la réaction en portant le mélange vers 70°. On dessèche le produit obtenu et on le dissout dans l'éther acétique ; on maintient cette solution à l'ébullition avec du noir animal. La liqueur filtrée bouillante dépose en refroidissant un composé cristallisé en aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool, plus soluble dans le chloroforme, l'acide acétique, l'éther acétique, fondant à 91°5 et qui constituent le triiodobenzène $C^6H^3I^3_{4.2.4}$. Le rendement est voisin de 5 gr.

Analyse. — Calculé pour $C^6H^3I^3$: I % = 83,55 ; trouvé : I = 83,15 et 83,30.

Phénol diiodé



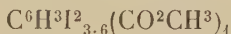
Pour l'obtenir, on dissout 5 gr. de l'aniline diiodée 1.3.6 dans un mélange tiède de 25 cc. d'acide acétique et 35 cc. d'acide sulfurique ; en refroidissant la solution à 0° et en agitant à l'aide d'une turbine une partie du sulfate de la base se dépose

sous forme d'un précipité très divisé. On y ajoute 1 gr. de nitrite de soude pulvérisé, par portions de 0 gr. 10. Après 1 heure d'agitation, le mélange est versé lentement sur 100 gr. de glace pilée, puis la température est portée peu à peu vers 60°. On dilue le liquide et on le traite par un courant de vapeur d'eau. Ce phénol diiodé distille en aiguilles incolores; le rendement est de 3 gr. environ.

Pour le purifier, je le dissous à chaud dans l'éther de pétrole; la solution fournit à froid des prismes aplatis, fusibles à 99°. Peu soluble dans l'eau, l'éther, il est très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, le benzène, l'éther de pétrole.

Analyse. — Calculé pour $C^6H^4OI^2$: I = 73,41; trouvé : I = 73,30 et 73,25.

ÉTHER ACÉTIQUE DU DIIODOPHÉNOL.



Il s'obtient en maintenant 2 heures à l'ébullition le diiodophénol avec un excès d'anhydride acétique; après refroidissement, j'ai versé la solution dans l'eau. Le précipité obtenu a été dissous dans l'alcool méthylique; par évaporation lente, l'éther acétique a cristallisé en prismes allongés incolores, fusibles à 70°. Ce corps est très soluble dans l'alcool méthylique, l'acide acétique, le benzène et l'éther de pétrole.

Analyse. — Calculé pour $C^8H^6O^2I^2$: I = 65,46; trouvé : I = 65,28.

III.— Orthonitraniline diiodée.



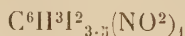
Préparation. — On ajoute peu à peu, en agitant, une solution de 32 gr. 5 de chlorure d'iode (2 mol.) dans 40 gr. d'acide acétique à une dissolution de 13 gr. 8 d'orthonitraniline (1 mol. dans 80 gr. d'acide acétique, maintenue à 60-80°; de l'acide chlorhydrique se dégage. Après avoir chauffé deux heures du -

rant pour terminer la réaction, on verse la solution dans 1 litre d'eau bouillante et on fait passer dans la liqueur chaude un courant de vapeur d'eau qui entraîne une partie de l'acide acétique, un peu d'iode et de l'orthonitraline qui ont échappé à la réaction. Le liquide, en refroidissant, abandonne 34 gr. environ d'un composé coloré en jaune brun qu'on dissout dans l'acétone à chaud. Cette dissolution est maintenue 1 ou 2 heures à l'ébullition avec du noir animal, puis filtrée bouillante; elle dépose, par refroidissement, la nitraniline diiodée en longues aiguilles, jaune orangé, fondant à 154° (corr.). Ce composé est peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acide acétique et surtout dans l'acétone et le benzène chauds.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^4O^2N^2I^2$: $I = 65,13$; trouvé : $I = 64,48$ et $64,75$.

J'ai rappelé (p. 51) que KÖRNER et CONTARDI avaient obtenu dans l'action de l'acide sulfurique à 60° B sur le sel de baryum de l'acide iodonitrosulfanilique $C^6H^2I_6(SO^3H)_4(NO^2)_2(NH^2)_4$, une nitraniline diiodée en aiguilles jaune orangé, fusibles à 152°, qu'ils ont transformée en un nitrobenzène diiodé connu, l'isomère $C^6H^3I^2_{3.5}(NO^2)_4$; ils l'ont considéré de ce fait comme l'isomère $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_2(NH^2)_4$. Ces nitranilines diiodées, d'origine différente, possédant d'ailleurs la même constitution, sont le même composé.

Nitrobenzène diiodé.



Pour transformer l'orthonitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_2(NH^2)_4$ en nitrobenzène diiodé, on dissout 15 gr. de ce composé dans 25 à 30 cc. d'acide sulfurique concentré. La solution refroidie vers 5° est additionnée de 5 à 6 gr. de nitrite de sodium pulvérisé, par portion de 0 gr. 25; on a soin d'agiter continuellement le mélange à l'aide d'une turbine. L'addition effectuée en 1 heure, on continue à agiter le mélange, sans le refroidir, jusqu'à ce que la température soit remontée à 10°. On reconnaît

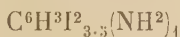
que le dérivé diazoïque s'est formé en copulant quelques gouttes de la liqueur avec une solution sodique de naphthol monosulfonate de sodium 2.6 (sel de Schaeffer); on obtient ainsi une matière colorante oxyazoïque rouge. La diazotation terminée, on verse le mélange, lentement et en agitant, dans 125 cc. d'alcool absolu; on maintient l'ébullition quelques minutes et on distille une partie de l'alcool avec l'aldéhyde formé. On introduit le mélange refroidi dans un litre d'eau glacée. Le précipité obtenu ainsi est dissous dans l'alcool chaud et la solution maintenue 1 heure à l'ébullition avec du noir animal. La liqueur filtrée bouillante laisse déposer à froid 7 à 8 gr. du nitrobenzène diiodé en aiguilles aplaties, jaunes, qui après une nouvelle cristallisation, fondent à 103°.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^3O^2NI^2$: I = 67,73; trouvé : I = 67,43 et 67,30.

Dans le but de comparer ce nitrobenzène diiodé avec le nitrobenzène $C^6H^3I^2_{3.5}(NO^2)_4$ obtenu par WILLGERODT et ARNOLD (*loc. cit.*) en décomposant le sulfate diazoïque de la paranitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_4(NH^2)_4$ au moyen de l'alcool absolu, j'ai répété leurs expériences; ces auteurs avaient attribué à ce nitrobenzène iodé un point de fusion égal à 95-96°. En réalité, les deux nitrobenzènes diiodés dont il s'agit sont un seul et même composé, fusible à 103° et non à 95-96°, fournissant par réduction une seule et même aniline diiodée. J'ajouterai que le rendement est plus que doublé si l'on emploie à la préparation du nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.5}(NO^2)_4$ l'orthonitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_2(NH^2)_4$, au lieu de la paranitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_4(NH^2)_4$.

KÖRNER et CONTARDI (*loc. cit.*) ont préparé le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.5}(NO^2)_4$ en substituant par l'hydrogène le groupe NH^2 de l'orthonitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_2(NH^2)_4$, qu'ils ont obtenue comme je l'ai déjà indiqué. Ces auteurs lui attribuent 104°4 comme point de fusion.

Aniline diiodée.



Pour transformer le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.5}(NO^2)_4$ en aniline diiodée, j'ai employé le procédé indiqué par WILLGERODT

et ARNOLD (*loc. cit.*) ; le rendement est voisin du rendement théorique.

La base obtenue en réduisant le nitrobenzène diiodé des deux origines signalées plus haut, fond à 107° et non à 105°.

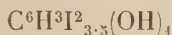
Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^5NI^2$: I = 73,62 ; trouvé : I = 73,15 et 73,55.

J'ai observé, en outre, que le dérivé monoacétylé de cette diiodoaniline préparé en chauffant 5 à 6 heures la base des deux provenances avec un excès d'acide acétique, ne fond pas à 101-102° comme l'ont indiqué ces savants, mais se volatilise sans fondre à 257-258°.

J'ai vérifié que la composition du produit, identique par ses autres propriétés à celui décrit par ces auteurs, est bien celle d'un acétanilide diiodé.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^7OI^2$: I = 65,63 ; trouvé : I = 65,81 et 65,29.

Phénol diiodé.



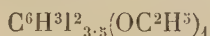
Pour changer la diiodoaniline $C^6H^3I^2_{3.5}(NH^2)_4$ en phénol diiodé $C^6H^3I^2_{3.5}(OH)_4$, on dissout 5 gr. de la base iodée dans 60 cc. d'acide sulfurique concentré. La solution est versée, peu à peu et en agitant avec une turbine, dans 250 cc. d'eau ; le sulfate de l'amine précipite ainsi très divisé. Au mélange refroidi vers — 5° on ajoute, lentement et en continuant à agiter, une solution de 1 gr. 25 de nitrite de sodium dans 50 cc. d'eau glacée. L'addition terminée en 1 heure, on agite encore 1 ou 2 heures en laissant la température remonter vers 15°. On constate que le dérivé diazoïque s'est formé en ajoutant à quelques gouttes d'une solution rendue alcaline d'acide naphtholmono-sulfonique un peu de la liqueur ; on observe la formation d'une matière colorante oxyazoïque rouge. On porte lentement le liquide émulsionné à l'ébullition ; de l'azote se dégage et il se sépare un composé huileux, coloré, dont une partie restée en dissolution, cristallise par refroidissement.

Le produit de la réaction est recueilli, lavé et purifié en le dissolvant dans un excès de potasse étendue et tiède ; une quantité importante d'une matière résineuse n'est pas dissoute. La solution alcaline refroidie est filtrée, puis précipitée par l'acide chlorhydrique. On dissout le précipité ainsi séparé dans de l'eau bouillante ; par refroidissement de la liqueur, on obtient le diiodophénol en fines aiguilles, incolores, fusibles à 103°. Le rendement est de 2 à 2 gr. 25.

Ce phénol iodé distille difficilement avec la vapeur d'eau ; il est très soluble dans les solvants organiques usuels, sauf dans l'éther de pétrole qui le dissout cependant à chaud et le laisse déposer à froid en aiguilles plus grosses.

Analyse.— Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^4OI^2$: I = 73,41; trouvé : I = 72,97 et 73,28.

PHÉNÉTHOL DIODÉ.



Il s'obtient en maintenant, 1 ou 2 heures, à l'ébullition, une solution alcoolique du diiodophénol $C^6H^3I^2_{3.5}(OH)_4$ renfermant la quantité calculée de potasse et un léger excès d'iodure d'éthyle. La réaction achevée, j'ai distillé l'alcool et traité le résidu par un courant de vapeurs d'eau. Une huile incolore, se congelant par le froid, a été ainsi entraînée. Pour purifier cet éther oxyde, je l'ai traité par l'alcool méthylique chaud et par refroidissement, je l'ai obtenu en longues aiguilles, fusibles à 29-30°. Ce composé peu soluble dans l'eau est plus soluble dans l'alcool méthylique, l'acide acétique et surtout le benzène.

Analyse.— Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^3OI^2$: I = 67,91 ; trouvé : I = 67,92.

ÉTHER ACÉTIQUE DU DIIODOPHÉNOL.

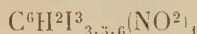


Il est obtenu en chauffant 2 heures à l'ébullition le diiodophénol avec un excès d'anhydride acétique. On verse la solution

refroidie dans l'eau. Le précipité obtenu cristallise dans l'éther de pétrole ou l'alcool méthylique en aiguilles incolores, aplatis, fusibles à 79°.

Analyse.— Dosage d'iode. Calculé pour $C^8H^6O^2I^2$: I = 65,46 ; trouvé : I = 65,35.

• IV. — Nitrobenzène triiodé.

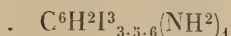


J'ai préparé ce nouvel isomère en décomposant par l'iode de potassium le sulfate diazoïque de l'orthonitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_2(NH^2)_4$, décrite précédemment.

On dissout 30 gr. de nitraniline diiodée dans 120 cc. d'acide sulfurique et on verse cette solution peu à peu et en agitant avec une turbine dans 125 cc. d'eau glacée ; le sulfate de la diiodonitraniline précipite ainsi très divisé. Au mélange refroidi et maintenu vers 5°, on ajoute lentement et en continuant l'agitation, une solution de 5 gr. 75 de nitrite de sodium dans 50 cc. d'eau froide. L'addition terminée, on agite encore 2 ou 3 heures en laissant la température de la liqueur remonter à 15°. On verse goutte à goutte dans la solution du diazoïque ainsi préparée une dissolution de 13 gr. d'iodure de potassium dans 50 cc. d'eau ; l'azote se dégage et un précipité coloré se sépare. On achève la réaction en chauffant peu à peu la liqueur vers 60° ; après refroidissement et dilution, on purifie le précipité total obtenu par dissolution dans l'alcool bouillant. La solution maintenue à l'ébullition 3 à 4 heures avec du noir animal, puis filtrée, laisse déposer à froid le nitrobenzène triiodé en prismes aplatis, jaunes, parfois en aiguilles. Le rendement atteint 70% du rendement théorique. Ce composé fond à 124° ; soluble à chaud dans l'alcool méthylique, l'alcool, il est plus soluble dans les autres solvants usuels.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^2O^2NI^3$, I = 76,04 ; trouvé : I = 76,13 et 76,41,

Aniline triiodée.



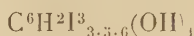
Le nitrobenzène triiodé $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^3_{3.3.6}(\text{NO}^2)_1$ est réduit et transformé en aniline triiodée $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^3_{3.3.6}(\text{NH}^2)_1$ au moyen du protochlorure d'étain. Dans ce but, on verse lentement une dissolution alcoolique concentrée chaude de 20 gr. du dérivé nitré dans une solution tiède de 28 gr. du sel d'étain dans 60 cc. d'acide chlorhydrique. Pour achever la réduction, on maintient quelques minutes la liqueur à l'ébullition; on distille une partie de l'alcool et entraîne le reste avec la vapeur d'eau. On additionne peu à peu le produit de la réaction d'un excès de lessive alcaline étendue et refroidie; on recueille la base iodée ainsi séparée, on la lave et la dissout dans l'alcool chaud. La solution filtrée bouillante laisse déposer l'aniline triiodée en aiguilles colorées. On l'obtient très pure en faisant bouillir quelques heures sa solution alcoolique avec du noir animal, filtrant la solution et laissant cristalliser.

Elle est en aiguilles incolores, soyeuses, fusibles à 116°. Peu soluble dans l'éther, la ligroïne, elle est plus soluble dans le benzène, l'alcool et l'acide acétique.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^2\text{NI}^3$: I = 80,89; trouvé : I = 80,61 et 80,73.

Son dérivé acétylé $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^3_{3.3.6}(\text{NH} - \text{COCH}^3)_1$ est obtenu en maintenant 1 heure à l'ébullition la base iodée avec un excès d'anhydride acétique. On laisse refroidir la solution qu'on étend d'eau. On dissout le précipité ainsi obtenu, après dessiccation, dans le toluène bouillant d'où il cristallise à froid en fines aiguilles, blanches, soyeuses, volatilisables à partir de 200° et fondant à 227°. Ce composé est très peu soluble dans les solvants organiques usuels.

Phénol triiodé.



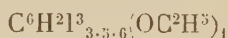
Dans 40 cc. d'acide sulfurique concentré refroidi vers 0°, on introduit par petites portions et en agitant au moyen d'une tur-

bine 0 gr. 75 de nitrite de sodium, puis 4 gr. 71 de l'aniline triiodée finement pulvérisée. Le mélange est agité jusqu'à ce que la température soit remontée à 15° ; on le verse alors lentement dans 120 gr. de glace pilée contenue dans un ballon. On porte peu à peu la liqueur vers 60°, puis à la température de l'ébullition à l'aide de vapeurs d'eau qu'on fait arriver dans le vase relié à un réfrigérant à reflux. Au bout d'une demi-heure, on abandonne au refroidissement. Pour purifier le produit de la réaction formé d'une masse colorée mélangée de fines aiguilles, on le triture dans un mortier avec une solution alcaline étendue et froide ; une partie entre en dissolution. La solution filtrée et additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique fournit un précipité encore coloré qu'on traite à chaud par l'acide acétique étendu. Une partie du phénol triiodé se dissout et cristallise à froid en aiguilles incolores. On renouvelle plusieurs fois ce traitement et on obtient en tout 1 gr. 50 de phénol triiodé.

Par évaporation de sa solution dans un mélange de benzène et de ligroïne, ce composé cristallise en aiguilles prismatiques, très solubles dans les solvants organiques. Il fond à 114°.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^6H^3OI^3$, $I = 80,72$; trouvé : $I = 80,38$ et $80,57$.

PHÉNÉTHOL TRIODÉ.



Il s'obtient en portant à l'ébullition, 2 heures durant, une solution alcoolique de triiodophénol renfermant la quantité calculée de potasse et un excès d'iodure d'éthyle. Des aiguilles fines, constituées par l'éther oxyde formé, apparaissent bientôt dans la liqueur. La réaction terminée, on distille une partie de l'alcool puis on verse le résidu dans l'eau. Le précipité obtenu ainsi est purifié par dissolution dans l'alcool chaud. La solution dépose à froid le phénéthol triiodé en aiguilles incolores, soyeuses, fondant à 121°, assez solubles à chaud dans l'alcool, l'éther acétique.

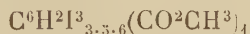
Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^8H^7OI^3$: $I = 76,2$; trouvé : $I = 76,35$.

Dans le but de préparer avec l'aniline triiodée $C^6H^2I^3_{3.5.6}$ $(NH^2)_4$ le triiodobenzène $C^6H^3I^3_{4.2.4}$, on dissout à chaud 4 gr. 71 de cette base dans 75 gr. d'alcool absolu. On ajoute à la dissolution refroidie 3 gr. de nitrite d'amyle, puis peu à peu 2 gr. d'acide sulfurique et on abandonne le mélange renfermant le diazo jaune rougeâtre au repos pendant 24 heures. On porte lentement la liqueur à l'ébullition ; l'azote se dégage surtout vers 50°-60°. La réaction terminée, on distille l'alcool et on étend d'eau le résidu. Le précipité obtenu ainsi est dissout dans l'alcool chaud ; cette dissolution abandonne en refroidissant 3 gr. environ d'un composé en aiguilles fines, incolores, brillantes, fusibles à 121° qui constituent non pas le triiodobenzène cherché, mais l'éther oxyde éthylique que je viens de décrire.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^8H^7OI^3$: $I = 76,20$; trouvé : $I = 76,14$ et $76,50$.

En décomposant, dans une autre expérience, le diazo en présence de l'alcool absolu non plus à la pression ordinaire, mais à cette pression augmentée de celle d'une colonne de mercure de 35 à 40 cm. de mercure, j'ai encore obtenu ce phénéthol triiodé sans obtenir de triiodobenzène.

ÉTHER ACÉTIQUE DU TRIIODOPHÉNOL.



On le prépare en chauffant à l'ébullition le triiodophénol avec un excès d'anhydride acétique. Après refroidissement, on verse la solution dans l'eau et on dissout le précipité séparé ainsi dans l'alcool méthylique ou l'acide acétique bouillant. Cet éther sel cristallise à froid en fines aiguilles, incolores, fusibles à 123°.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^8H^5O^2I^3$: $I = 74,12$; trouvé : $I = 75,93$.

CHAPITRE II.

Dérivés iodés issus de la métanitraniline.

Généralités.

En faisant réagir le chlorure d'iode sur la métanitraniline $C^6H^4(NO^2)_3(NH^2)_1$ en dissolution dans l'acide acétique, on n'arrive pas, en employant 1 mol. de chlorure d'iode pour 1 mol. de base, à préparer uniquement une nitraniline monoiodée. En employant 2 mol. du réactif pour 1 mol. de base, on n'obtient pas non plus que des isomères diiodés ; on obtient, dans les deux cas, un mélange d'isomères monoiodés et diiodés. Ce fait tient vraisemblablement au grand nombre d'isomères iodés possibles.

Aussi, j'ai fait réagir un excès de chlorure d'iode (3 mol.) sur 1 mol. de nitraniline et j'ai obtenu simultanément trois nitranilines iodées, un isomère monoiodé et deux isomères diiodés.

La métanitraniline monoiodée est l'isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_3(NH^2)_4$, car je l'ai transformée en substituant l'hydrogène au groupe NH^2 en nitrobenzène iodé $C^6H^4I_4(NO^2)_4$.

Des deux nitranilines diiodées obtenues, l'une est l'isomère $C^6H^2I^2_{2,4}(NO^2)_3(NH^2)_4$; elle m'a servi de matière première pour préparer d'autres composés iodés nouveaux. En remplaçant son groupe NH^2 par l'hydrogène, j'ai préparé le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{2,6}(NO^2)_4$ qui m'a fourni par réduction une aniline diiodée, l'isomère $C^6H^3I^2_{2,6}(NH^2)_4$ que j'ai transformé, par l'intermédiaire de son composé diazoïque, en phénol diiodé $C^6H^3I^2_{2,6}(OH)_4$, isomère que j'ai décrit dans la première partie de ce travail et dont la constitution m'a permis d'établir celle des composés diiodés de cette série.

En substituant le groupe NH^2 de cette nitraniline diiodée par un atome d'iode, j'ai préparé le nitrobenzène triiodé, l'isomère $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^3_{2,3,6}(\text{NO}^2)_4$, qui, par réduction, devait me donner une aniline triiodée, l'isomère $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^3_{2,3,6}(\text{NH}^2)_4$. Cette base iodée peut conduire au triiodobenzène $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^3_{1,2,4}$, au tétraiodobenzène $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^4_{1,2,3,4}$.

La deuxième nitraniline diiodée que j'ai obtenue avait déjà été préparée par MICHAEL et NORTON qui, sans établir la nature de son isomérisie, l'ont envisagée comme l'isomère $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2_{2,6}(\text{NO}^2)_3(\text{NH}^2)_1$.

Afin de fixer sa constitution, j'ai décomposé son dérivé diazoïque au moyen de l'alcool absolu et j'ai obtenu un nitrobenzène diiodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^2(\text{NO}^2)$ dont la réduction m'a fourni l'aniline diiodée $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^2_{2,4}(\text{NH}^2)_4$; celle-ci a été diazotée et la solution du diazo, portée à l'ébullition, a donné naissance au phénol diiodé $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2_{2,4}(\text{OH})_1$.

La constitution du phénol diiodé et de l'aniline diiodée ainsi obtenus étant connue, celle du nitrobenzène diiodé est $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^2_{2,4}(\text{NO}^2)_4$, et j'ai pensé que la métanitriline diiodée était l'isomère $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2_{2,6}(\text{NO}^2)_3(\text{NH}^2)_4$.

Le nitrobenzène diiodé que KÖRNER (1) a décrit comme l'isomère $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^2_{2,4}(\text{NO}^2)_4$ est en réalité, comme je l'indiquerai, un dinitrobenzène diiodé.

Pourtant, dans une partie de son travail sur les acides iodobenzènesulfoniques, Mary BOYLE (*loc. cit.*) avait émis un doute sur la constitution que j'ai attribuée à cette métanitriline diiodée. Cet auteur avait trouvé que, dans le cas de l'action du chlorure d'iode sur l'acide méta-sulfoaminobenzène $\text{C}^6\text{H}^4(\text{SO}^3\text{H})_3(\text{NH}^2)_1$, un premier atome d'iode entre dans la position 6, mais le second atome n'entre pas dans la position ortho, mais bien en position para. Par analogie, la métanitriline diiodée devait être l'isomère $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2_{4,6}(\text{NO}^2)_3(\text{NH}^2)_4$, cette autre constitution ne changeant pas celle des composés iodés cités plus haut, qui ont pour origine cette nitraniline diiodée.

Je me proposais de vérifier la constitution que j'avais attribuée à cette métanitriline iodée et, dans ce but, j'avais déjà préparé le nitrobenzène triiodé correspondant $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^3(\text{NO}^2)$ qui,

(1) KÖRNER. — Jahresb. über die Fortschritte der Chemie, 1875, p. 325.

par réduction, devait me fournir une aniline triiodée. Cette base donnerait naissance à un des trois triiodobenzènes possibles ; ce dernier composé, par sa constitution, m'aurait éclairé sur celle de ma nitraniline diiodée.

A cette époque, parut un travail de KÖRNER et BELASIO (1) sur les composés iodés obtenus avec la métanitriline. Ces auteurs, en faisant réagir l'iode sur la métanitriline, dans des conditions que j'indiquerai dans ce qui suit, obtiennent à la fois quatre nitranilines iodées ; deux isomères, monoiodés, l'isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_3(NH^2)_1$ que j'avais obtenu et l'isomère nouveau $C^6H^3I_4(NO^2)_3(NH^2)_4$, puis les deux isomères diiodés que j'avais décrits : l'isomère $C^6H^2I^2_{2.4}(NO^2)_3(NH^2)_4$ et l'isomère auquel j'avais attribué la formule $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_3(NH^2)_1$, mais qui pouvait aussi avoir la constitution $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_3(NH^2)_4$.

Pour décider laquelle des deux formules ils devaient attribuer à cette nitraniline diiodée, ces chimistes ont d'abord substitué son groupe NH^2 par un atome d'iode et obtenu le nitrobenzène triiodé $C^6H^2I^3_{2.4.5}(NO^2)_4$; en réduisant ce nitrobenzène triiodé, ils obtiennent l'aniline triiodée $C^6H^2I^3_{2.4.5}(NH^2)_4$, puis avec cette base ils préparent le triiodobenzène $C^6H^3I^3_{4.2.4}$, fondant à $91^{\circ}4$, qui a été préparé par eux par deux autres voies.

En réduisant le nitrobenzène $C^6H^3I^2_{3.6}(NO^2)_4$ que j'ai décrit, ils obtiennent l'aniline diiodée $C^6H^3I^2_{3.6}(NH^2)_4$, isomère que j'ai préparé, puis le triiodobenzène $C^6H^3I^3_{1.2.4}$, identique au triiodobenzène issu de la nitraniline diiodée étudiée.

En outre, en partant de la métanitriline diiodée $C^6H^2I_{2.4}(NO^2)_3(NH^2)_4$ que j'ai étudiée et dont ils admettent la constitution, ils obtiennent un nitrobenzène triiodé $C^6H^2I^3_{2.5.6}(NO^2)_4$, qu'ils réduisent et transforment en une aniline triiodée $C^6H^2I^3_{2.5.6}(NH^2)_4$, qu'ils changent enfin en triiodobenzène $C^6H^3I^3_{4.2.4}$, qui est le même composé que celui obtenu par les deux moyens déjà indiqués.

Il est clair que la nitraniline diiodée, qui aurait la formule $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_3(NH^2)_1$ que j'ai attribuée à mon composé, donnerait, par une série de réactions analogues, le triiodobenzène $C^6H^3I^3_{4.2.3}$.

(1) KÖRNER et BELASIO. — Atti R. Accad. dei Lincei, Roma, (5), t. 17, I, 679-90, 6/6 1908.

Ces auteurs ont pu, de plus, en fixant de l'iode sur l'isomère $C^6H^3I_4(NO^2)_3(NH^2)_1$, fondant à 142° , qu'ils avaient découvert, obtenir à la fois la diiodonitraniline $C^6H^2I^2_{2.4}(NO^2)_3(NH^2)_1$, fusible à 125° , et la diiodonitraniline $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_3(NH^2)_1$, fondant à 149° . Cette réaction prouve que l'un des atomes d'iode de ce dernier dérivé est en position para par rapport au groupe NH^2 .

La constitution que j'avais attribuée à ce composé $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_3(NH^2)_1$ ne permettant pas d'expliquer les nouveaux faits apportés par ces chimistes, il résulte que la formule exacte de la nitraniline diiodée est $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_3(NH^2)_1$.

I. — Préparation des métanitranilines iodées.

1) On verse peu à peu et en agitant une solution acétique tiède de 73 gr. 12 de chlorure d'iode (3 mol.) dans une dissolution, maintenue vers 80° , de 20 gr. 7 de métanitraniline (1 mol.) dans 200 cc. environ d'acide acétique ; de l'acide chlorhydrique se dégage et finalement un précipité coloré se dépose. Après avoir chauffé le mélange au B.-M. pendant deux à trois heures, on le verse dans 1,5 à 2 litres d'eau bouillante. On entraîne, par la vapeur d'eau, une grande partie de l'acide acétique et l'iode qui n'a pas réagi, puis on laisse refroidir.

Trois composés au moins se forment simultanément dans cette réaction. Pour les séparer, on dissout le dépôt coloré et pâteux qui s'est formé, pendant le refroidissement de la liqueur, dans l'alcool chaud et on maintient 4 heures la solution à l'ébullition avec du noir animal.

La liqueur filtrée bouillante abandonne, en refroidissant, une nitraniline monoiodée qu'on obtient pure, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, en aiguilles jaune orangé, fusibles à $160^\circ 5$ (corr.).

Les eaux-mères, distillées en partie, fournissent l'isomère diiodé $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_3(NH^2)_1$ qu'on purifie comme le corps précédent ; il constitue des aiguilles jaune orangé, fondant à 149° (corr.).

Les nouvelles eaux-mères, concentrées davantage, déposent

l'isomère $C^6H^2I_{2.4}(NO^2)_3(NH^2)_4$ qu'on obtient à l'état pur après plusieurs cristallisations dans un mélange de chloroforme et de ligroïne ; il est en gros prismes jaunes d'or, fusibles à 125° (corr.).

Le rendement est de 12 gr. pour le premier dérivé, de 18 à 20 gr. pour le second et de 10 gr. seulement pour le troisième.

Les mêmes corps iodés prennent aussi naissance, mais en quantité plus faible, lorsqu'on emploie, dans la préparation, deux molécules de chlorure d'iode au lieu de trois molécules.

2) *Préparation des métanitranilines iodées d'après Korner et Belasio.* — On verse une solution de 10 gr. de métanitraniline dans 100 cc. d'acide chlorhydrique dans une dissolution de 5 gr. d'iodate de potassium dans un litre d'eau. A cette liqueur, maintenue vers $80-90^\circ$, on ajoute peu à peu et en agitant énergiquement une solution de 9 gr. d'iode dans 10 cc. d'une solution de potasse à 25 $\frac{0}{0}$. La réaction terminée, on verse le mélange dans beaucoup d'eau froide et on obtient, après un temps suffisant, un précipité jaune brun qui est un mélange des trois nitranilines iodées obtenues avec le chlorure d'iode et dont la séparation est celle que j'ai indiquée.

Les auteurs, en neutralisant avec le carbonate de soude, les eaux-mères qui ont fourni le mélange des trois composés iodés précédents, ont obtenu un quatrième dérivé iodé qui cristallise dans l'alcool en aiguilles orangées, fondant à 142° et qui constitue un isomère monoiodé.

II. — Métanitranilines monoiodées.

1) Isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_3(NH^2)_4$. — Il cristallise en fines aiguilles jaune orangé, longues et soyeuses, fusibles à 160.5° . Il est soluble à chaud dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, l'éther, l'éther acétique et le benzène, peu soluble dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^3O^2N^2I$: I = 48,10. Trouvé : I = 48,41 et 48,55.

Sa constitution découle de sa transformation en paraiodonitrobenzène $C^6H^4I_4(NO^2)_4$. On dissout 5 gr. de nitraniline monoiodée dans 15 cc. d'acide sulfurique concentré et on ajoute à la solution refroidie vers 0° , en agitant au moyen d'une turbine, 1 gr. 85 de nitrite de sodium pulvérisé par portions de 0 gr. 15. La diazotation effectuée, on verse avec précaution le mélange dans 90 cc. d'alcool absolu bouillant. Quand la réaction a pris fin, on distille une grande partie de la liqueur et on verse le résidu dans de l'eau glacée. Le précipité obtenu est dissous dans l'alcool bouillant et la solution maintenue 1 heure environ à l'ébullition avec du noir animal. La liqueur filtrée à chaud dépose, en refroidissant, près de 4 gr. de nitrobenzène iodé, en aiguilles fines, blanches, fusibles à 174° .

J'ai comparé ce composé à l'isomère $C^6H^4I_4(NO^2)_4$ que l'on prépare aisément en substituant l'iode au groupe NH^2 de la paranitraniline $C^6H^4(NO^2)_4(NH^2)_4$ et j'ai constaté que les corps des deux origines sont identiques.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^4O^2NI$: $I = 51$; trouvé : $I = 51,20$.

KÖRNER et BELASIO confirment les propriétés (p. de $f = 160,4$ au lieu de $160,5$) et la constitution que j'ai données à cette nitraniline monoiodée qu'ils ont obtenue par une voie différente.

Ils ont préparé, en outre, son dérivé acétylé $C^6H^3I_6(NO^2)_3(NH-COCH^3)_1$ qui est en aiguilles blanches, fondant à 199° .

2) Isomère $C^6H^3I_4(NO^2)_3(NH^2)_4$.

Cet isomère, préparé par ces mêmes auteurs, constitue des aiguilles orangées fondant à 142° . Il fournit, par échange de son groupe NH^2 contre l'hydrogène, le nitrobenzène $C^6H^4I_2(NO^2)_4$; puis, par substitution du même radical par l'iode, le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I_{2,6}(NO^2)_4$ que j'ai décrit précédemment.

Son dérivé acétylé $C^6H^3I_4(NO^2)_3(NHCOCH^3)_1$ est, d'après ces auteurs, en cristaux bipyramidaux, ou en aiguilles fondant à $136,5$.

III. — Nitraniline diiodée.



Cette base cristallise en gros prismes, jaunes d'or, dont M. WYROUBOFF a bien voulu déterminer la forme et les propriétés optiques.

Voici ces déterminations : cristaux clinorhombiques.

Faces observées : m (110), o' (101), a' (101); cette dernière est très fortement développée.

$$0,8644 : 1 : 0,5882; 8 = 96^{\circ}39'$$

Angles	Calculés	Mesurés
mm (110-110).....	»	* 98°42'
o'm (101-110).....	»	* 118,20'
a ¹⁰¹ (101-101).....	»	* 111,40'
a ^{1m} (101-110).....	112°1'	112,80'

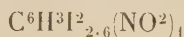
Le plan des axes est perpendiculaire au plan de symétrie et l'angle des axes est assez grand. Les axes ne sont pas visibles.

Ce corps fond à 125° (corr.). Il est très soluble à chaud dans les dissolvants organiques usuels, la ligroïne exceptée.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2\text{N}^2\text{I}^2$: I = 65,13 ; trouvé : 65,12 et 65,30.

KÖRNER et BELASIO ont retrouvé à cet isomère obtenu par leur méthode les propriétés que je lui ai attribuées. Ils admettent la constitution que je lui ai donnée, basée sur des faits déjà indiqués.

Nitrobenzène diiodé.



Pour transformer la nitraniline diiodée $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2_{2.4}(\text{NO}^2)_3(\text{NH}^2)_1$ en nitrobenzène diiodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^2_{2.6}(\text{NO}^2)_1$, on ajoute, peu à peu et

en agitant, à une dissolution, maintenue vers 15°, de 10 gr. de ce corps dans 120 gr. d'alcool absolu et additionnée de 10 gr. environ d'acide sulfurique, un excès de nitrite d'amyle. Un précipité jaune de sulfate diazoïque se sépare pendant l'addition de l'éther nitreux. Après un contact de 48 heures, on porte peu à peu le mélange à l'ébullition; vers 50°, de l'azote se dégage et le dépôt entre en solution. La réaction terminée, on distille une partie de la liqueur et on verse le résidu refroidi dans l'eau glacée. On dissout le précipité coloré en brun ainsi obtenu dans l'alcool chaud et on fait bouillir la solution avec du noir animal. La liqueur filtrée bouillante abandonne en refroidissant un corps cristallisé en fines aiguilles incolores. Le rendement est de 7 à 8 gr. On obtient ce composé à l'état pur en le faisant cristalliser dans un mélange de chloroforme et de ligroïne.

Ce nitrobenzène cristallise en fines aiguilles ou en gros prismes que M. WYROUBOFF a bien voulu examiner. Voici les résultats trouvés :

Système quadratique. Octaèdre $b \frac{1}{2} (111)$ généralement aplati, suivant une de ses faces, auquel s'ajoute quelquefois une petite facette $p (001)$.

1 : 0,8082.

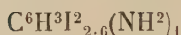
Angles	Calculés	Mesurés
—	—	—
$b \frac{1}{2} p (111-001)$	»	131°11'
$b \frac{1}{2} b \frac{1}{2} (111-111)$	115°42	115,40'

Optiquement uniaxe négatif. Fréquentes anomalies, très biréfringent.

Il fond à 114° (corr.); il est soluble dans l'alcool, l'éther acétique, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique, et peu soluble dans la ligroïne.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^3O^2NI^2$: I = 67,73 ; trouvé : I = 67,57 et 67,90.

Aniline diiodée



Le nitrobenzène $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^2_{2.6}(\text{NO}^2)_1$ est réduit et transformé en aniline diiodée $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^2_{2.6}(\text{NH}^2)_1$ au moyen de l'oxyde ferreux. Une solution de 25 gr. de sulfate ferreux dans 100 cc. d'eau est additionnée de 6 gr. 75 du dérivé nitré, puis d'un excès d'ammoniaque et le mélange est maintenu 12 heures au B.-M. en agitant de temps en temps. Au cours de la réduction, de longues aiguilles incolores, constituées par la base qui s'est sublimée en partie, apparaissent à la naissance du réfringérant à reflux, relié au ballon où on fait la réaction. Après refroidissement, on recueille sur un filtre le mélange d'oxyde ferrique et de la base mélangée du dérivé nitré qui a échappé à la réduction; on le dessèche, puis le traite par l'éther. La solution étherée filtrée et saturée d'acide chlorhydrique, laisse déposer le chlorhydrate de diiodaniline. Ce sel séparé de la liqueur étherée est décomposé par l'ammoniaque au B.-M.

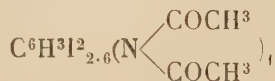
La base mise ainsi en liberté est reprise par l'éther et le résidu de la distillation de ce solvant purifié par des cristallisations dans l'alcool et traitement au noir animal.

Environ la moitié du dérivé nitré n'a pas été transformé et a été retrouvé après distillation de l'éther.

Elle cristallise en longues aiguilles incolores, fines et soyeuses, fusibles à 122° (corr.) solubles dans les solvants organiques usuels.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $\text{C}^6\text{H}^3\text{NI}^2$, $\text{I} = 73,62$; trouvé : $\text{I} = 73,75$ et $73,80$.

DÉRIVÉ DIACETYLÉ.

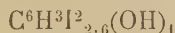


Cet amide a été obtenu en chauffant à l'ébullition un mélange de 2 gr. de diiodaniline, de 1 gr. 50 d'acétate de soude fondu et de 5 gr. d'anhydride acétique. Au bout de 2 heures, le mélange

refroidi a été versé dans un excès d'eau. Le précipité cristallin ainsi obtenu a été recueilli, lavé et purifié par dissolution dans l'alcool ou l'acide acétique chauds. La liqueur a déposé en refroidissant l'amide cristallisé en longues aiguilles prismatiques, incolores, fusibles à 147° (corr.).

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^{10}H^9O^2NI^2$: $I = 59,20$; $I = 59,08$ et $59,35$.

Phénol diiodé.



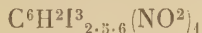
Pour changer la diiodoaniline précédente en phénol diiodé, on dissout 5 gr. de cette base dans 35 cc. d'acide sulfurique concentré et on verse la solution dans 150 cc. d'eau glacée, en agitant avec une turbine. On ajoute au mélange bien divisé et refroidi vers 0°, en agitant, une dissolution de 1 gr. 10 de nitrite de soude dans 20 cc. d'eau. La diazotation terminée, on transvase la solution dans un ballon et on la porte peu à peu à l'ébullition ; vers 50°, de l'azote se dégage et un précipité huileux coloré se sépare. On traite le mélange amené vers l'ébullition par la vapeur d'eau ; un composé cristallisé en fines aiguilles incolores, distille facilement. Le rendement atteint 3 gr. 50 à 4 gr.

Ce phénol diiodé fond à 68° ; il est identique, par ses propriétés, au diiodophénol $C^6H^3I_{2.6}^2(OH)_1$, découvert par SCHAAL et dont j'ai établi la constitution d'une façon certaine.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^6H^4OI^2$, $I = 73,41$; trouvé : $I = 73,23$.

Son éther acétique $C^6H^3I_{2.6}^2(CO^2CH^3)_1$ cristallise en petits prismes, fusibles à 107° ; il est également identique à l'éther acétique du phénol diiodé préparé par la méthode de SCHAAL.

Nitrobenzène triiodé.



Pour transformer la nitraniline diiodée $C^6H^2I_{2.4}^2(NO^2)_3(NH^2)_1$ en nitrobenzène triiodé, on introduit 10 gr. de la base finement

pulvérisée dans 50 cc. d'acide sulfurique concentré et on porte le mélange vers 60°. On verse, peu à peu et en agitant à l'aide d'une turbine, la liqueur refroidie dans 140 cc. d'eau glacée; le produit précipite ainsi à l'état très divisé. On ajoute peu à peu au mélange refroidi vers 0° et agité à l'aide de la turbine une solution de 1 gr. 85 de nitrite de sodium dans 15 cc. d'eau. L'addition du nitrite terminée, on continue à agiter la liqueur jusqu'à ce que la température soit montée à 15°. On décompose la solution du diazo, refroidie de nouveau vers 0°, en l'additionnant peu à peu d'une dissolution aqueuse renfermant 4 gr. 30 d'iodure de potassium pour 20 cc. d'eau. On achève la réaction en portant lentement le mélange vers 60°, et on laisse refroidir. On recueille le précipité formé, on le lave à l'eau renfermant quelques gouttes de bisulfite de soude, on le dissout dans l'alcool et on maintient cette solution à l'ébullition avec un peu de noir animal. La liqueur filtrée à chaud abandonne à froid 9 gr. environ de nitrobenzène triiodé en aiguilles prismatiques verdâtres, fusibles à 137°.

Ce composé est soluble, surtout à chaud, dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole.

Analyse.— Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^2O^2NI^3$: I = 75,04; trouvé : I = 75,58 et 75,71.

Je me disposais à préparer les dérivés iodés qu'on peut obtenir avec ce nitrobenzène triiodé quand KÖRNER et BELASIO publièrent l'étude de ces produits.

IV. — Métanitriline diiodée.

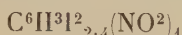


Elle cristallise en longues aiguilles jaune orangé, soyeuses et fusibles à 149° (corr.). Elle est soluble à chaud dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme, l'éther acétique, l'acide acétique, le benzène, insoluble dans la ligroïne.

KÖRNER et BELASIO confirment les propriétés que j'ai attribuées à cette nitriline diiodée.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^4O^2N^2I^2$: $I = 65,13$; trouvé: $I = 65,05$ et $65,28$.

Nitrobenzène diiodé.



Pour diazoter la nitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{4,6}(NO^2)_3(NH^2)_1$ et la changer en nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{2,4}(NO^2)_4$, on dissout à chaud 15 gr. de cette base dans 180 à 200 gr. d'alcool absolu et on ajoute à la solution refroidie 10 à 12 gr. d'acide sulfurique concentré. La liqueur maintenue vers 30-40° est additionnée peu à peu et en agitant de 15 gr. 7 de nitrite d'amyle; un précipité jaune cristallin de sulfate diazoïque se sépare rapidement. On porte lentement le mélange à l'ébullition; à ce moment, si on vient à agiter, une grande quantité d'azote se dégage et le dépôt entre en solution. La réaction terminée, on distille les $3/4$ de la liqueur et on verse le résidu dans l'eau glacée. Le précipité fortement coloré obtenu ainsi est dissous dans l'alcool à 80° bouillant et la solution est maintenue 2 heures au B.-M. avec du noir animal. La liqueur filtrée à chaud laisse déposer en refroidissant le nitrobenzène diiodé formé d'aiguilles fines, jaunes, qui cristallise dans un mélange de chloroforme et de ligroïne en paillettes agglomérées. Le rendement est d'environ 9 à 10 gr.

Ce nitrobenzène diiodé cristallise en aiguilles ou paillettes jaunes, fusibles à 101° (corr). Il est soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, l'éther acétique, l'acétone et le chloroforme.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^3O^2NI^2$: $I = 67,73$; trouvé : $I = 67,54$ et $67,95$.

KÖRNER a obtenu, en chauffant le diiodobenzène $C^6H^4I^2$ 1. 3 avec de l'acide azotique ($D = 1,52$), un composé fusible à 168° 4 et qu'il a décrit comme étant l'isomère $C^6H^3I^2_{2,4}(NO^2)_4$. Le point de fusion (168° 4) du produit de ce savant étant différent de celui trouvé (101°) pour mon composé, on ne pouvait pas admettre leur identité.

J'ai repris l'étude de cette réaction.

Un mélange de 10 gr. de diiodobenzène $C^6H^4I^2$ 1. 3 et de 100 gr. d'acide azotique fumant a été porté peu à peu à la température du B.-M. bouillant ; le benzène diiodé s'est dissous et des vapeurs nitreuses se sont dégagées. Au bout de 4 heures de chauffage, la réaction paraît terminée. La solution a déposé, en refroidissant, un corps cristallin jaune.

Le mélange a été versé dans un excès d'eau. Le précipité obtenu a été lavé, desséché et purifié par dissolution dans l'alcool chaud.

Une substance cristallisée en longues aiguilles prismatiques jaunes, fusibles à 168° s'est déposée par refroidissement. Le rendement est théorique.

C'est le corps préparé par KÖRNER, mais il constitue un dinitrobenzène diiodé $C^6H^2I^2(NO^2)^2$ et non pas, comme l'a cru ce savant, le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{2.4}(NO^2)_1$.

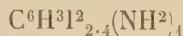
Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^6H^3O^2NI^2$, $I = 67,73$; pour $C^6H^2O^4N^2I^2$, $I = 60,47$; trouvé : $I = 60,52$ et $60,27$.

J'ajouterai que le nitrobenzène diiodé se forme dans la réaction, accompagné du dinitrobenzène diiodé, si on diminue de moitié la quantité d'acide azotique employée dans l'expérience précédente.

De plus, en chauffant vers 80° pendant 4 heures, un mélange de 6 gr. 5 de diiodobenzène, 40 gr. d'acide acétique et 40 gr. d'acide azotique fumant, le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2(NO^2)$ seul et en proportion théorique prend naissance dans la réaction.

Il est vraisemblable, que le dinitrobenzène diiodé, qui se forme accompagné du nitrobenzène diiodé, $C^6H^3I^2_{2.4}(NO^2)_1$ dans la seconde expérience citée plus haut, possède la constitution partielle $C^6H^2I^2_{3.4}(NO^2)^2_1$?

Aniline diiodée.



Pour réduire et transformer le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{2.4}(NO^2)_1$ en aniline diiodée $C^6H^3I^2_{2.4}(NH^2)_1$, on ajoute à une solu-

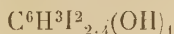
tion tiède de 10 gr. de chlorure stanneux dans 20 gr. d'acide chlorhydrique 6 gr. du dérivé nitré et on maintient le tout au B.-M. en agitant fréquemment ; au bout d'une heure, la réaction est terminée. On met en liberté l'aniline iodée en additionnant le mélange refroidi de soude étendue employée en excès. La base recueillie sur un filtre, lavée, est desséchée rapidement ; elle reste mélangée d'une faible quantité d'un produit nitré non transformé. Pour l'en séparer, on sature la solution éthérée de ce mélange de gaz chlorhydrique sec ; le chlorhydrate de diiodo-aniline précipite. On décompose ce sel par l'ammoniaque au B.-M., on reprend la base avec l'éther et chasse le dissolvant. On purifie le résidu coloré en le dissolvant dans l'alcool et en maintenant la solution au B.-M. avec du noir animal. La liqueur filtrée abandonne à froid la base cristallisée en aiguilles incolores, fusibles à 96°. Elle est identique à l'isomère $C^6H^3I_{2.4}(NH^2)_4$ déjà préparé différemment (*loc. cit.*).

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^6H^5I^2N$, $I = 73,62$; trouvé : $I = 73,5$.

L'amide acétique secondaire $C^6H^3I_{2.4}(N \begin{smallmatrix} \swarrow COCH^3 \\ \searrow COCH^3 \end{smallmatrix})_4$ a été obtenu par le mode opératoire indiqué précédemment pour l'amide acétique 1. 2. 6. Le précipité huileux obtenu par addition d'eau au mélange de la réaction s'est congelé après quelques heures. Il a cristallisé dans l'alcool à 80° en fines aiguilles incolores, fusibles à 93°. Cet amide est très soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^{10}H^9O^2NI^2$: $I = 59,20$; trouvé : $I = 59,83$.

Phénol diiodé.



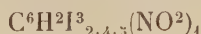
Bien que l'identité de l'aniline diiodée précédente avec l'aniline diiodée $C^6H^3I_{2.4}(HN^2)_4$, m'ait paru certaine, je l'ai transformée néanmoins en phénol diiodé.

Le mode opératoire que j'ai suivi a été le même que celui que

j'ai décrit plus haut pour changer l'aniline diiodée 1. 2. 6 en phénol diodé 1. 2. 6.

Le diiodophénol ainsi obtenu fond à 72°. Il est identique par toutes ses propriétés à l'isomère diodé $C^6H^3I^2_{2.4}(OH)_4$ préparé par SCHAAL puis par NEUMANN et pour lequel j'ai indiqué un procédé de préparation.

Nitrobenzène triiodé.



J'avais préparé ce nitrobenzène triiodé en partant de la nitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{4.6}(NO)^2_3(NH^2)_1$ quand parut le travail de KÖRNER et BELASIO où cet isomère et ses dérivés iodés les plus importants sont décrits. Le mode opératoire que j'ai suivi pour sa préparation, différent de celui employé par les auteurs, est identique à celui qui m'a servi à obtenir l'isomère $C^6H^2I^3_{2.3.6}(NO^2)_4$ étudié précédemment. Il cristallise dans un mélange d'alcool méthylique et de benzène en aiguilles jaune pâle, fusibles à 178°.

Cet isomère est très peu soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, un peu plus dans l'alcool méthylique, l'éther acétique l'acétone, le benzène.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^2O^2NI^3$: I = 76,04 ; trouvé : 75,95.

CHAPITRE III.

Dérivés iodés obtenus avec la paranitraniline.

Généralités.

J'ai préparé la paranitraniline iodée $C^6H^3I_2(NO^2)_4(NH^2)_1$ et la paranitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_{4.4}(NH^2)_1$ en faisant réagir soit 1 mol., soit 2 mol. de chlorure d'iode sur la paranitraniline, d'après le procédé de WILLGERODT et ARNOLD.

J'ai déjà indiqué, au Chapitre premier, que la nitraniline diiodée m'a servi à préparer le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.5}(NO^2)_1$ qui est identique au nitrobenzène diiodé obtenu, avec un meilleur rendement, en partant de l'orthonitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_2(NH^2)_1$ que j'ai décrit et dont la constitution se trouve ainsi bien établie.

Quant à la nitraniline monoiodée, elle m'a servi de matière première pour préparer une série de composés diiodés nouveaux. En remplaçant son groupe NH^2 par l'iode, j'ai obtenu un nitrobenzène diiodé, l'isomère $C^6H^3I^2_{3.4}(NO^2)_1$ déjà décrit par KÖRNER et WENDER qui ont préparé ce composé en nitrant le diiodobenzène $C^6H^4I^2_{1.2}$. La constitution de ce nitrobenzène était à compléter, car les auteurs n'avaient pas fixé la position du groupe NO^2 dans la molécule.

J'ai d'abord répété leur expérience, afin de pouvoir comparer les nitrobenzènes diiodés des deux origines.

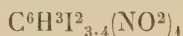
Possédant les mêmes propriétés et fournissant par réduction la même diiodoaniline, ils constituent le même composé; c'est l'isomère $C^6H^3I^2_{3.4}(NO^2)_1$, pour les raisons suivantes.

Le groupe NO^2 de ce nitrobenzène diiodé occupe nécessairement la position occupée par le même radical dans la paranitraniline $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)_4(\text{NH}^2)_4$, qui sert à préparer la paranitraniline iodée $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_2(\text{NO}^2)_4(\text{NH}^2)_4$. Quant à la position de l'atome d'iode substitué au groupe NH^2 de ce dernier composé, elle n'est pas douteuse ; enfin, celle du second atome d'halogène est fixée de ce fait que le benzène diiodé $\text{C}^6\text{H}^4\text{I}_{2.2}$ que j'ai préparé à partir de l'orthonitraniline $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)_2(\text{NH}^2)_4$ et dont la constitution ne peut pas être contestée, fournit, par nitration, le même nitro-diiodobenzène.

J'ajouterai que la constitution de la paranitraniline monoiodée $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_2(\text{NO}^2)_4(\text{NH}^2)_4$, que les auteurs ont admise sans preuve à l'appui, se trouve aussi confirmée par les faits mentionnés plus haut.

J'ai réduit ce nitrobenzène diiodé et obtenu l'aniline diiodée $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_{2.3.4}(\text{NH}^2)_4$, que j'ai transformée en phénol diiodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_{2.3.4}(\text{OH})_4$.

I. — Nitrobenzène diiodé.

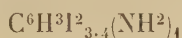


Pour transformer la paranitraniline iodée $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_2(\text{NO}^2)_4(\text{NH}^2)_4$ en nitrobenzène diiodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_{2.3.4}(\text{NO}^2)_4$, on dissout 26 gr. 4 de ce composé dans un mélange de 125 cc. d'acide acétique et de 75 cc. d'acide sulfurique concentré. La solution est additionnée, en agitant à l'aide d'une turbine, de 75 cc. d'eau glacée ; une partie du sulfate de la base se précipite ainsi très divisé. On ajoute au mélange refroidi à 0°, en agitant, une solution de 7 gr. 25 de nitrite de soude dans 75 cc. d'eau froide. L'addition terminée en une heure, on agite encore une heure ou deux en laissant la température remonter vers 10°. On introduit ensuite, peu à peu et en refroidissant de nouveau, dans la solution incomplète contenant le dérivé diazoïque, une dissolution de 17 gr. d'iodure de potassium dans 50 cc. d'eau. Pour achever la réaction, on porte lentement le mélange vers 60°. Le précipité de nitrobenzène diiodé obtenu, après refroidissement et dilu-

tion avec de l'eau, est essoré, lavé et purifié en le dissolvant dans l'alcool chaud. La liqueur, après avoir été maintenue à l'ébullition pendant 2 heures avec du noir animal, est filtrée bouillante ; elle laisse cristalliser, à froid, 25 à 26 gr. du composé en aiguilles prismatiques. Il cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en prismes allongés, jaune-soufre, fusibles après cette nouvelle purification à 112°5.

Analyse. — Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^3O^2NI^2$: I = 67,73 ; trouvé : I = 67,45 et 67,20.

II. — Aniline diiodée.



J'ai transformé le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.4}(NO^2)_4$ en aniline diiodée $C^6H^3I^2_{3.4}(NH^2)_4$ en ajoutant à une dissolution de 27 gr. de protochlorure d'étain dans 50 cc. d'acide chlorhydrique 15 gr. du dérivé nitré finement pulvérisé. On porte le tout à la température du B.-M. La réaction est terminée après 6 à 8 heures de chauffage, si on a soin d'agiter le mélange de temps en temps. On met la base en liberté en additionnant le produit de la réaction de lessive de soude étendue et employée en excès. Le précipité est jeté sur un filtre ; il est lavé, puis séché entre deux feuilles de papier à filtrer. On extrait l'aniline diiodée avec de l'éther mélangé d'une faible quantité d'alcool et on filtre la solution pour séparer un peu d'hydrate d'oxyde d'étain. Le résidu de la distillation de la solution étherée est dissous à chaud dans de l'alcool à 60 centièmes ; par refroidissement de la liqueur, il se dépose 12 à 13 gr. d'un corps, cristallisé en paillettes jaunâtres. En laissant refroidir lentement sa solution dans un mélange de 1 de benzène et de 2 d'éther de pétrole, cette diiodoaniline cristallise en paillettes ou prismes incolores fusibles à 74°5.

Cette base est très soluble dans le benzène, l'éther, l'acide acétique, l'alcool ; elle est moins soluble dans l'éther de pétrole et l'alcool faible. Elle distille difficilement avec la vapeur d'eau, elle ne s'altère qu'après un long séjour à l'air et à la lumière.

Analyse.— Dosage d'iode : calculé pour $C^6H^5NI_2$, $I = 73,62$; trouvé : $I = 73,86$ et $73,25$.

Le sulfate et le chlorhydrate de cette aniline diiodée ont été préparés en ajoutant une solution alcoolique de la base à un excès d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique. Ces sels sont décomposés par l'eau, à chaud, en acides ou bases libres.

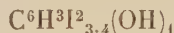
DÉRIVÉ BENZOYLÉ.



Il se forme quand on ajoute à une solution de diiodaniline dans l'éther sec du chlorure de benzoyle en excès. On dissout le précipité obtenu dans l'alcool chaud ; le composé cristallise, à froid, en aiguilles incolores, fusibles à 174° (corr.). Ce corps est peu soluble dans l'éther, l'éther de pétrole est le benzène.

Analyse. — Dosage d'iode : calculé pour $C^{13}H^9ONI_2$, $I = 56,57$; trouvé : $I = 56,86$.

III. — Phénol diiodé.



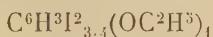
L'aniline diiodée $C^6H^3I^2_{3.4}(NH_2)_4$ a été diazotée et transformée en phénol diiodé $C^6H^3I^2_{3.4}(OH)_4$ dans les conditions que je vais indiquer. On introduit, par petites fractions, 5 gr. de la base dans 60 cc. d'acide sulfurique concentré. La solution, étant complète, est versée peu à peu, en agitant avec une turbine, dans 150 cc. d'eau glacée ; le sulfate de diiodaniline précipite ainsi très divisé dans une liqueur fortement acide. Au mélange refroidi au-dessous de 0° , on ajoute, en continuant à agiter, une solution de 1 gr. 25 de nitrite de soude dans 50 cc. d'eau froide. L'addition terminée en 1 heure environ, on agite encore 1 heure ou 2 en laissant la température remonter vers 15° . On transvase le liquide émulsionné renfermant le dérivé diazoïque et on élève peu à peu la température à $50-60^\circ$. A ce moment, on

fait arriver dans le ballon, disposé sous un réfrigérant ascendant, un courant de vapeur d'eau. La liqueur acide est ainsi diluée et portée lentement à l'ébullition. Malgré cette précaution de diluer le liquide, un peu d'iode est mis en liberté, et il se sépare un composé huileux, coloré, à odeur de phénol. Après avoir maintenu l'ébullition, pendant 1/2 heure environ, on abandonne au refroidissement. On recueille le produit de la réaction constitué par une substance pâteuse, fortement colorée, dont une partie a cristallisé en fines aiguilles incolores. Le produit total est lavé et purifié en le dissolvant à froid dans un excès de potasse étendue ; une quantité faible d'une matière résineuse n'est pas dissoute. La solution alcaline filtrée est précipitée par l'acide sulfurique dilué. On traite le précipité huileux du diiodophénol ainsi séparé par un demi-litre d'eau bouillante ; une quantité notable entre en dissolution et cristallise par refroidissement en aiguilles un peu colorées. Le produit est recueilli, puis on renouvelle trois à quatre fois ce traitement avec la même eau-mère. Le rendement est supérieur à 2 gr.

Après une nouvelle cristallisation dans l'eau, ce phénol iodé a été obtenu en longues aiguilles, fines et soyeuses, fusibles à 83°. Il est très soluble dans les solvants organiques usuels, le ligroïne excepté ; il distille difficilement avec la vapeur d'eau.

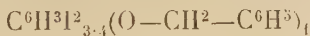
Analyse.— Dosage d'iode. Calculé pour $C^6H^4OI^2$: $I = 73,41$; trouvé : $I = 73,84$ et $73,16$.

PHÉNÉTHOL DIODÉ.



Il distille avec la vapeur d'eau ; c'est une huile incolore.

ÉTHER BENZYLIQUE.



Il ne distille pas avec la vapeur d'eau et constitue un liquide incolore, peu soluble dans l'éther.

ÉTHER ACÉTIQUE.



C'est une huile incolore, distillant avec la vapeur d'eau et se congelant dans un mélange réfringérant.

Je n'ai pas étudié, faute de produit, les autres propriétés de ces trois corps.

ÉTHER BENZOÏQUE DU DIIODOPHÉNOL.



Je l'ai obtenu en maintenant 1 heure environ, à 125-150°, le diiodophénol $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}^2_{3.4}(\text{OH})_4$ avec un excès de chlorure de benzoyle. Le produit de la réaction a été traité, à plusieurs reprises, par de la potasse étendue et tiède, puis dissous dans l'acide acétique chaud. Il a cristallisé dans ce solvant, en longues aiguilles, incolores, fusibles à 123°. Cet éther est soluble, surtout à chaud, dans le benzène, l'acide acétique ; il est moins soluble dans l'alcool bouillant.

Analyse.— Dosage d'iode. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^3\text{O}^2\text{I}^2$: I = 56,44 ; trouvé : I = 56,30.

CONCLUSIONS.

PREMIÈRE PARTIE

1. — La méthode d'ioduration du phénol, imaginée par SCHALL et restée longtemps dans l'oubli, mérite d'être retenue, car elle permet de préparer plus rapidement que par les méthodes classiques, l'orthoiodophénol et le phénol diiodé $C^6H^3I^2_{2.6}(OH)_4$, qu'on sépare et purifie par la méthode que j'ai indiquée.

J'ai décrit quelques dérivés de l'orthoiodophénol, éthers oxydes et éthers sels.

Par nitration de cet iodophénol, j'ai obtenu deux nitrophénols iodés, l'isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_2(OH)_4$ et l'isomère $C^6H^3I_2(NO^2)_4(OH)_4$.

BUSCH a décrit comme l'isomère $C^6H^3I_2(NO^2)_4(OH)_4$ un produit qui est en réalité le nitrophénol diiodé $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_4(OH)_4$.

L'isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_2(OH)_4$ avait déjà été préparé, à l'état impur, par BUSCH, qui l'a considéré comme l'isomère 1.2.5, cet auteur ayant attribué la constitution 1.2.6 à un nitrophénol iodé, se formant dans la même réaction, et qui est l'isomère $C^6H^3I_4(NO^2)_2(OH)_4$. Ces deux nitrophénols iodés fixent chacun un atome d'iode et donnent quantitativement le même nitrophénol diiodé $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_2(OH)_4$; en outre, l'isomère 1.2.6 fournit par nitration le dinitrophénol iodé $C^6H^2I_6(NO^2)^2_{2.4}(OH)_4$.

J'ai complété l'étude de ces nitrophénols iodés par celle de leurs principaux éthers sels et éthers oxydes.

Le phénol diiodé formé dans la réaction de SCHALL est l'isomère 1.2.6, car je l'ai transformé, par la réaction de REIMER, en aldéhyde paraoxybenzoïque diiodé $C^6H^2I^2_{3.5}(OH)_4(COH)_4$, de

constitution certaine, puis en phénol triiodé $C^6H^3I_{2.4.6}(OH)_4$ et enfin, par nitration, en trinitrophénol $C^6H^2(NO^2)_{2.4.6}(OH)_4$.

Après avoir décrit quelques éthers oxydes et éthers sels de ce diiodophénol, j'ai étudié l'action de l'acide azotique sur ce composé; j'ai obtenu ainsi deux nitrophénols iodés l'isomère diiodé $C^6H^2I_{2.6}(NO^2)_4(OH)_4$ et l'isomère monoiodé $C^6H^3I_6(NO^2)_2(OH)_4$ formé par suite de la substitution du groupe NO^2 à l'iode d'une partie du produit.

II.— Le diiodophénol $C^6H^3I_{2.4}(OH)_4$ n'avait été obtenu jusqu'ici qu'en traitant, à basse température, l'ortho ou le paraiodophénol par l'acide sulfurique, ou encore en décomposant par l'eau le dérivé diazoïque de l'aniline diiodée 1.2.4.

J'ai indiqué qu'en traitant, dans certaines conditions, le phénol en solution alcaline par l'iode ioduré, on obtient tantôt un mélange de phénol diiodé 1.2.4 et de triiodophénol 1.2.4.6 qu'il est facile de séparer, tantôt ce phénol triiodé seul.

L'étude de ces phénols iodés a été complétée par celle de leurs principaux dérivés, éthers oxydes et éthers sels.

Soumis à l'action de l'acide azotique, le phénol diiodé 1.2.4 donne de façon normale le nitrophénol diiodé $C^6H^2I_{4.6}(NO^2)_2(OH)_4$.

III.— L'action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur le phénol en solution dans l'alcool ne fournit pas, comme les auteurs de cette méthode d'ioduration l'ont cru, soit un mélange des isomères monoiodés méta et para et d'un phénol diiodé particulier, soit ce dernier composé seul, mais bien un mélange d'orthoiodophénol, du diiodophénol 1.2.4 et du triiodophénol 1.2.4.6 ou encore un mélange de ces deux derniers composés iodés.

Le phénol diiodé 1.2.4 et le phénol triiodé 1.2.4.6 prennent aussi naissance dans l'action de l'iode sur le phénol en présence de chlorure mercurique et d'acétate de sodium.

Traité par l'iode et l'oxyde jaune, l'anisol m'a fourni même avec un excès de ces réactifs le paraiodoanisole $C^6H^4I_4(OCH^3)_4$.

Le diiodophénol de HLASIWETZ et WESELSKY et l'isomère décrit par SCHÜTZENBERGER sont des produits impurs et doivent être rayés de la littérature.

DEUXIÈME PARTIE.

I.— M'étant proposé de compléter l'étude des isomères diiodés et triiodés du phénol et celle des composés iodés du benzène et nitrobenzène, de l'aniline et ses dérivés mononitrés, j'ai pensé à employer comme matières premières les nitranilines qui possèdent à cause de leurs groupes NH^2 et NO^2 , des aptitudes réactionnelles nombreuses.

Les trois mononitranilines isomères traitées par le chlorure d'iode fournissent des iodonitranilines, le chlore du réactif s'unissant à l'hydrogène substitué pour former de l'acide chlorhydrique.

C'est ainsi que l'orthonitraniline donne une nitraniline moniodée et une nitraline diiodée.

L'iodonitraniline est l'isomère $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_4(\text{NO}^2)_2(\text{NH}^2)_1$ que j'ai converti par diazotation et traitements ultérieurs par l'alcool ou l'iode de potassium en métaiodonitrobenzène et en nitrobenzène diiodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_{3.6}(\text{NO}^2)_4$, d'où découle, par réduction, l'aniline diiodée $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_{3.6}(\text{NH}^2)_1$, puis par l'intermédiaire du dérivé diazoïque de cette base, le phénol diiodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_{3.6}(\text{OH})_1$; ces trois composés sont nouveaux.

Il est vrai que la production du métaiodonitrobenzène aux dépens de l'orthonitraniline iodée s'explique aussi en admettant pour cette base la formule $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_6(\text{NO}^2)_2(\text{NH}^2)_1$, mais comme cette nitraniline iodée avait déjà été obtenue par MICHAEL et NORTON en nitrant et saponifiant du même coup le paraïodoacétanilide $\text{C}^6\text{H}^4\text{I}_4(\text{NHCOCH}^3)_1$, elle devait posséder la constitution $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_4(\text{NO}^2)_2(\text{NH}^2)_1$, l'iode étant en position para comme dans l'iodoacétanilide, et le groupe NO^2 en position ortho comme dans l'orthonitraniline.

La nitration du paraïodoacétanilide est en réalité une réaction complexe; à côté du dérivé acétylé de cette nitraniline iodée, j'ai obtenu le paranitroacétanilide $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)(\text{NHCOCH}^3)$ et l'acétanilide diiodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{I}_{2.4}(\text{NHCOCH}^3)_1$.

KÖRNER et CONTARDI, après la publication d'une partie de ces recherches, ont préparé cette orthonitraniline iodée en désulfonant, à l'aide de l'acide sulfurique, l'acide iodonitrosulfani-

lique $C^6H^2I_6(SO^3H)_4(NO^2)_2(NH^2)_1$; ils lui ont attribué la formule $C^6H^3I_6(NO^2)_2(NH^2)_4$, le nitrobenzène diiodé qui en dérive étant l'isomère $C^6H^3I^2_{2.3}(NO^2)_4$.

J'ai dû chercher de nouvelles preuves à l'appui des formules que j'ai données à cette nitraniline iodée et aux composés iodés auxquels elle donne naissance. L'aniline diiodée qui a cette origine, fournissant d'une part le diiodobenzène $C^6H^4I^2_{4.4}$, d'autre part le triiodobenzène $C^6H^3I^3_{4.2.4}$, est bien l'isomère $C^6H^3I^2_{3.6}(NH^2)_4$, le phénol diiodé reste l'isomère 1.3.6, le nitrobenzène diiodé l'isomère 1.3.6, la nitraniline iodée étant l'isomère $C^6H^3I_4(NO^2)_2(NH^2)_4$.

Ces faits montrent que l'action de l'acide azotique et celle de l'acide sulfurique sur les composés iodés sont le plus souvent des réactions complexes qui ne doivent pas servir pour fixer leur constitution.

L'orthonitraniline diiodée que j'ai obtenue est l'isomère nouveau $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_2(NH^2)_4$, car son dérivé diazoïque décomposé par l'alcool donne naissance au nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.6}(NO^2)_4$ que j'ai préparé aussi avec la paranitraniline diiodée $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_4(NH^2)_4$. Ce nitrobenzène diiodé a été changé par réduction en aniline diiodée $C^6H^3I^2_{3.5}(NH^2)_4$, puis cette base en un nouveau diiodophénol, l'isomère 1.3.5.

Cette nitraniline diiodée m'a servi aussi de matière première pour préparer le nitrobenzène triiodé $C^6H^2I^3_{3.5.6}(NO^2)_4$, qui, réduit, fournit l'aniline triiodée $C^6H^2I^3_{3.5.6}(NH^2)_4$; cette base m'a servi à préparer le phénol correspondant. Ces composés triiodés sont nouveaux.

II. — En traitant la métanitraniline par un excès de chlorure d'iode, j'ai obtenu à la fois une nitraniline monoiodée, puis deux nitranilines diiodées que j'ai séparées grâce à leur solubilité différente dans l'alcool.

La base monoiodée est l'isomère $C^6H^3I_6(NO^2)_3(NH^2)_4$, dont le dérivé diazoïque décomposé par l'alcool fournit le paraiodonitrobenzène $C^6H^4I_4(NO^2)_4$. Cette nitraniline monoiodée peut servir à préparer la série des composés diiodés, nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.4}(NO^2)_4$, aniline diiodée 1.3.4 et phénol diiodé 1.3.4, mais à l'époque où j'ai obtenu cette iodonitraniline, j'avais déjà décrit ces composés, ayant employé à leur prépa-

ration la paranitraniline iodée $C^6H^3I_2(NO^2)_4(NH^2)_1$, qu'on obtient seule dans l'action d'une molécule de chlorure d'iode sur la paranitraniline.

L'une des métanitranilines diiodées obtenues est l'isomère nouveau $C^6H^2I^2_{2.4}(NO^2)_3(NH^2)_1$, que j'ai utilisé à la préparation des composés diiodés suivants : nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{2.6}(NO^2)_4$, aniline diiodée 1.2.6 et phénol diiodé 1.2.6; la constitution de ce phénol iodé entraîne celle de ces dérivés iodés nouveaux.

L'autre nitraniline diiodée m'a servi à préparer le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{2.4}(NO^2)_4$, l'aniline diiodée 1.2.4 et le phénol diiodé 1.2.4. La constitution de ces deux derniers dérivés déjà décrits fixe celle du nitrobenzène diiodé sans permettre d'attribuer à la métanitraniline diiodée, l'une des deux constitutions suivantes, compatibles avec ce fait, $C^6H^2I^2_{2.6}(NO^2)_3(NH^2)_1$ et $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_3(NH^2)_1$. Je m'étais décidé, pour la première de ces formules, suivant en cela l'opinion de MICHAEL et NORTON, qui ont fait de cette idonitraniline une étude très restreinte quand MARY BOYLE démontra que, dans l'action du chlorure d'iode sur l'acide aniline métasulfonique, un atome d'iode entre dans la position 6, mais qu'un autre atome se place en position 4 et non en position 2; par analogie, la métanitraniline diiodée que j'avais décrite devait être l'isomère $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_3(NH^2)_1$.

Je me proposais de préparer avec ces deux nitranilines diiodées deux séries parallèles de dérivés triiodés, nitrobenzènes, anilines, benzènes, phénols triiodés quand parut le travail de KÖRNER et BELASIO sur les composés iodés ayant pour origine la métanitraniline. Ces chimistes qui ont préparé tous les produits diiodés que j'avais déjà décrits, en confirment les propriétés et les constitutions, sauf celle de cette nitraniline diiodée. En faisant l'étude des anilines triiodées, des triiodobenzènes ayant pour origine ces nitranilines diiodées, ils ont montré que la nitraniline diiodée en question était l'isomère $C^6H^2I^2_{4.6}(NO^2)_3(NH^2)_1$.

J'ai indiqué les conditions dans lesquelles le diiodobenzène $C^6H^4I^2_{1.3}$ fournit, avec l'acide azotique, le nitrobenzène diiodé 1.2.4, ainsi qu'un dinitrobenzène diiodé $C^6H^2I^2_{2.4}(NO^2)_2$, que KÖRNER avait considéré comme l'isomère mononitré précédent.

III. — Avec la paranitraniline monoiodée $C^6H^3I_2(NO^2)_4(NH^2)_4$, comme point de départ, j'ai préparé, toujours par les mêmes procédés le nitrobenzène diiodé $C^6H^3I^2_{3.4}(NO^2)_4$, déjà signalé par KÖRNER qui l'a obtenu en nitrant le diiodobenzène $C^6H^4I^2_{4.2}$, mais dont la constitution était incertaine, l'aniline diiodée et le phénol diiodé correspondants, nouveaux isomères de position des corps précédemment décrits.

Dans presque tous les cas, l'étude de ces produits est complétée par celle de leurs principaux dérivés, acétylés, éthers oxydes et éthers sels.

Les nitranilines iodées constituent de beaux composés cristallisés, jaune ou rouge orangé, solubles dans l'acide sulfurique concentré, moins dans l'acide chlorhydrique. Malgré la présence dans leurs molécules de plusieurs groupes électro-négatifs, elles fournissent des dérivés diazoïques jaune rougeâtre qui se décomposent normalement par l'alcool ou l'iodure de potassium en produisant, avec de bons rendements, des nitrobenzènes iodés.

Je signalerai que la décomposition par l'alcool des diazoïques de ces nitranilines iodées ne donne pas naissance à des éthers oxydes de nitrophénols iodés, mais seulement aux nitrobenzènes iodés.

Des six nitrobenzènes diiodés prévus par la théorie, cinq sont décrits dans ce travail : les isomères 1.2.4, 1.2.6, 1.3.4, 1.3.5, 1.3.6. Bien cristallisés, leur couleur varie du jaune pâle au jaune foncé. Les meilleurs agents de réduction de ces nitrodiiodobenzènes sont le protochlorure d'étain ou l'oxyde ferreux, qui agissent sans déplacer l'iode de ces composés.

Les cinq anilines diiodées ainsi préparées cristallisent en aiguilles ou paillettes incolores ; très stables à l'air et à la lumière, sauf l'isomère 1.3.4, elles se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré ou l'acide chlorhydrique. Leurs composés diazoïques jaune pâle décomposés par l'alcool fournissent les diiodobenzènes accompagnés d'éthers oxydes de diiodophénols. Ces diazoïques décomposés par l'iodure de potassium engendrent de façon régulière les triiodenzènes et décomposés par l'eau ces diazoïques donnent les phénols diiodés correspondants.

Les cinq diiodophénols sont des composés cristallisés blancs,

d'odeur forte, peu solubles dans l'eau ; leurs éthers oxydes et éthers-sels sont presque tous des solides bien cristallisés.

La nitration, à basse température, de ces iodophénols fournit des nitrophénols iodés cristallisés et colorés en jaune ou rouge orangé, fournissant par réduction avec le protochlorure d'étain en solution alcoolique des aminophénols iodés très altérables.

Le nitrobenzène diiodé 1.2.3, l'aniline et le phénol diiodés correspondants n'ont pas été obtenus malgré mes recherches.

Théoriquement deux nitranilines monoidées l'isomère $C^6H^3I_3(NO_2)(NH_2)_1$ et l'isomère $C^6H^3I_2(NO_2)_3(NH_2)_1$ pourraient fournir cette série de dérivés, mais ces iodonitranilines n'ont pas pu être préparées. La dinitraniline $C^6H^3(NO_2)^2_{2.3}(NH_2)_1$ connue pourra peut-être servir de matière première pour la production de ces composés.

Des six nitrobenzènes triiodés possibles les quatre isomères 1.3.4.5, 1.3.5.6, 1.2.5.6, 1.2.4.5 sont connus ; les trois derniers isomères que j'ai décrits ont été réduits par le chlorure stanneux ou l'oxyde ferreux en anilines triiodées.

Des six bases triiodées correspondantes cinq ont été préparées, dont trois à l'aide de nitrobenzènes triiodés étudiés dans ce travail. Elles sont incolores, très stables, et peuvent se diazoter encore pour produire les triiodobenzènes, les tétraiodobenzènes et les phénols triiodés dont j'ai préparé deux isomères l'isomère 1.2.4.6 et l'isomère 1.3.5.6.

Vu et approuvé :

Paris, le 13 Mai 1914.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. APPEL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 13 Mai 1914.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

DEUXIÈME THÈSE.

Propositions données par la Faculté.

Spectres d'absorption ; leur intervention dans
l'étude des réactions.

Vu et approuvé :

Paris, le 13 Mai 1914.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 13 Mai 1914.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME, LONS-LE-SAUNIER.
